

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 14

Contribution à l'Étude
de
Quelques Fluosilicates alcalins

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1937

PAR

Arsène ABROISSIÈRE

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 14

Contribution à l'Étude de Quelques Fluosilicates alcalins

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1937

PAR

Arsène ABROISSIÈRE

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ① I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ① I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ① I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ① I.	Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ① I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. ✱, ① I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ① I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ① I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ① I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ① I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ① I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ① I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ① I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ① I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ① I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ① I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ① I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ① I. et DELÉPINE, O. ✱, ① I, membres de l'Institut,
et GUERBET, ✱, ① I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, ① I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ① I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ① I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ① I.	Chimie minérale
BACH, ① I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ① A.	MM. MASCRÉ, ① I.	MM. BEDEL, ① I.
PICON, ① I.	FLEURY, ① I.	RÉGNIER, ① I.
	BACH, ① I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ① I., <i>agrégué</i> , chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ① I. et RÉGNIER, ① I. : <i>agrégués</i> , chargés des Travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ① I.	Micrographie.
LEROUX, ✱, ① I.	Physique.
DEVAL, ✱, ① I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ① I., PICON, ① I. et MASCRÉ, ① I. : <i>agrégués</i> , chargés des Travaux généraux de 4 ^e année	

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ① A.

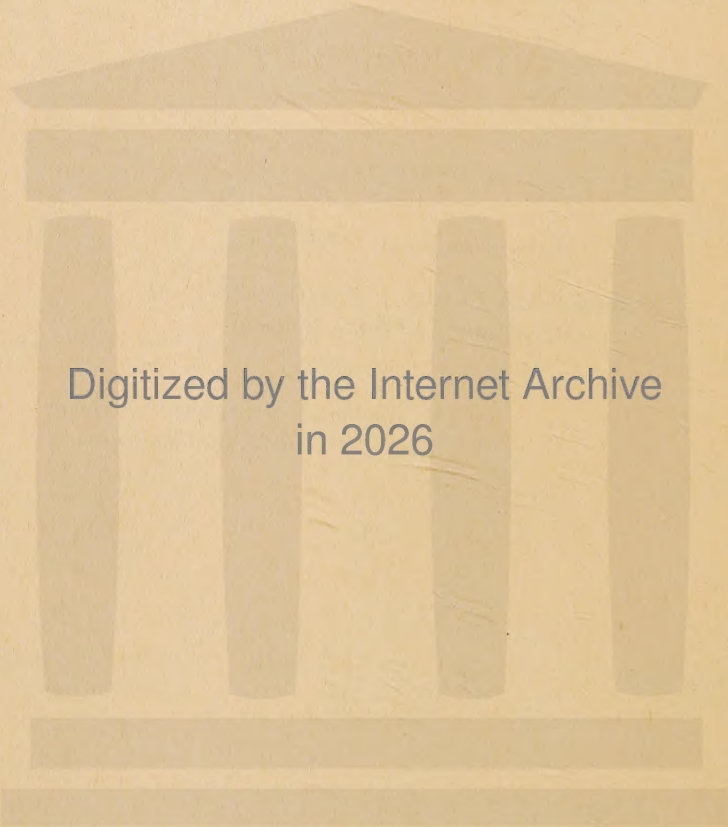


A MON MAITRE

MONSIEUR PAUL LEBEAU

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoi-
gnage de profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Contribution à l'Étude
de
Quelques Fluosilicates alcalins

INTRODUCTION

L'importance prise durant ces dernières années par l'emploi de quelques fluosilicates industriels dans divers domaines, notamment en agriculture comme insecticide et antiparasiticide, nous a conduit à reprendre l'étude de quelques sels alcalins de l'acide fluosilicique.

Lorsqu'on entreprend la bibliographie des fluosilicates alcalins, on est frappé du petit nombre de travaux dont ils ont été l'objet. Cependant depuis une vingtaine d'années, l'industrie s'est occupée à des titres divers de la préparation de quelques fluosilicates : (fluosilicate de potassium, fluosilicate de sodium, fluosilicate de baryum).

La préparation de ces produits commerciaux ont fait l'objet de nombreux brevets.

Généralement, on obtient les fluosilicates alcalins par l'un des trois procédés suivants :

- 1° par la dissolution des oxydes, hydroxydes, ou carbonates dans l'acide hydrofluosilicique, en

ayant soin d'opérer en présence d'un excès d'acide pour éviter l'hydrolyse des sels ;

2^o par l'action du tétrafluorure de silicium sur les fluorures métalliques ;

3^o par dissolution du fluorure et de la silice dans l'acide fluorhydrique.

Dans notre travail, nous avons repris l'étude du fluosilicate de sodium, du fluosilicate de potassium, du fluosilicate de lithium, et du fluosilicate de rubidium, mais auparavant nous tenons à donner dans l'historique suivant l'état de ces questions au moment de la rédaction de notre travail, et cela en suivant l'ordre chronologique.

Tout d'abord, en 1824, Berzélius (1), signale l'existence des fluosilicates alcalins (sodium, potassium, lithium, ammonium), et les décrit comme des sels plus ou moins solubles, décomposables à température plus ou moins élevée. Il indique en outre la forme cristalline de chaque sel.

Plus tard, en 1857, Marignac (2) prépare les sels de potassium et d'ammonium dont il détermine le système cristallin. Quelques années après, en 1859, il étudie le sel de lithium et constate que ses observations au sujet de la solubilité du sel ne s'accordent pas avec celles faites antérieurement par Berzélius. De plus, il remarque que le sel cristallise avec deux molécules d'eau et se déshydrate totalement à 100°.

1. Berzélius, *Pogg. ann.*, t. 1, p. 169, 1824.

2. Marignac, *Ann. Mines*, t. 15, p. 241, 1859.

En 1861, R. Bunsen (1) obtient le fluosilicate de rubidium.

L'étude de ces composés est reprise en 1864 par F. Stolba (2) qui prépare les sels de potassium, de sodium, de lithium. Les observations de cet auteur au sujet du fluosilicate de lithium, s'accordent avec celles faites antérieurement par Marignac.

Il obtient également, en 1867, le fluosilicate de rubidium.

K. Preis (3), en 1868, mentionne la préparation du fluosilicate de césium.

Nous devons signaler en 1884, un travail de C. Truchot (4), sur l'étude thermochimique des fluosilicates de potassium, de sodium et de lithium.

Cet auteur les obtient par action du tétrafluorure de silicium sur les fluorures correspondants.

L'étude cristallographique de quelques fluosilicates a été faite par Goszner (5).

Il y a lieu aussi de faire mention d'un travail de Hantke (6), en 1926, au sujet de la dissociation thermique des fluosilicates de potassium et de sodium. L'auteur montre qu'en présence des produits de la décomposition, une partie du fluorure formé se dissout dans le fluosilicate résiduel pour donner une solution solide. C'est ainsi qu'il indique, que pour le

1. R. Bunsen, *Liebig's ann.*, t. 119, p. 107, 1861.

2. Stolba, *J. prak Chem.*, t. 91, p. 456, 1864, t. 102, p. 2, 1867.

3. Preis, *J. prak Chem*, t. 103, p. 410, 1868.

4. Truchot, *C. R.*, t. 98, p. 1330, 1884.

5. Goszner, *Zeit. kryst.*, t. 38, p. 147, 1904.

6. Hantke, *Z. angew chem.*, t. 39, p. 1065, 1926.

sel de sodium à 929⁰⁵ absolus, cette solution solide renferme 20 % de fluorure de sodium et 80 % de fluosilicate de sodium.

En 1930, Carter (1) détermine la courbe de solubilité des fluosilicates de potassium et de sodium.

Enfin, plus récemment, en 1932, Jatlow (2) et Ryss publient une étude sur la cinétique de la réaction de fixation du gaz SiF_4 par le fluorure solide FNa entre 25 et 470°.

L'exposé que nous venons de faire nous montre que les fluosilicates alcalins ont été peu étudiés en général. Certains sels préparés dans l'industrie (notamment ceux de sodium, de potassium, et de baryum) ont plus spécialement retenu l'attention des chercheurs du point de vue de leur toxicité, et de leur emploi dans l'industrie et en agriculture.

Nos connaissances sur ces différents fluosilicates étant encore incomplètes, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de quelques-uns d'entre eux et de préciser leurs principales propriétés. Notre travail débute par un exposé des méthodes de dosage des fluosilicates et l'analyse de deux fluosilicates industriels : (fluosilicate de sodium, fluosilicate de baryum). Nous consacrerons ensuite un chapitre à chacun des sels suivants : fluosilicate de sodium, fluosilicate de potassium, fluosilicate de lithium et fluosilicate de rubidium.

1 Carter, *Ind and Eng. chem.*, t. 22, p. 887, 1930.

2 Jatlow et Ryss, *Shimits, Shurnal B. Russ*, t. 5, p. 332, 1932.

Pour chacun d'eux nous nous proposons de suivre le plan suivant :

- a) Historique ;
- b) Préparation ;
- c) Propriétés :
 - solubilité, déshydratation,
 - décomposition par la chaleur.
- d) Conclusion.

Finalement notre exposé comprendra les chapitres suivants :

Chapitre I. *Exposé des méthodes de dosage des fluosilicates et analyse de deux fluosilicates industriels.*

Chapitre II. *Fluosilicate de sodium.*

Chapitre III. *Fluosilicate de potassium.*

Chapitre IV. *Fluosilicate de lithium.*

Chapitre V. *Fluosilicate de rubidium.*

Conclusions.

*
* *
*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris. Nous remercions bien sincèrement notre Maître, M. le Professeur Lebeau pour l'honneur qu'il nous a fait de nous admettre dans son laboratoire, et de nous avoir permis, grâce à ses encouragements incessants de mener notre tâche à bonne fin.

Nous le prions d'agréer l'hommage de notre pro-

fonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

Nous exprimons de même nos bien sincères remerciements à M. G. Courtois, assistant du cours de Pharmacie chimique pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous donner au cours de nos recherches.

CHAPITRE I

Exposé des méthodes de dosage des fluosilicates et analyse de deux fluosilicates industriels.

A. — Exposé des méthodes de dosage des fluosilicates.

I. — DOSAGE DU FLUOR.

Nous avons examiné au cours de notre travail la valeur des procédés généralement employés pour la détermination analytique du fluor.

Il nous a paru utile d'examiner les diverses méthodes préconisées pour effectuer ce dosage, afin de fixer notre choix sur celle qui nous serait intéressante à retenir, dans le cas particulier qui nous intéresse.

Parmi les nombreuses méthodes signalées, les unes utilisent la transformation du fluor en tétrafluorure de silicium, les autres dosent volumétriquement les fluosilicates. Ces dernières sont basées sur le fait qu'en solution aqueuse le fluosilicate est partiellement décomposé en fluorure, silice et acide fluorhydrique.

a) *Procédés utilisant la transformation du fluor
en tétrafluorure de silicium.*

Cette méthode a été employée par la plupart des auteurs qui se sont préoccupés du dosage du fluor dans les produits fluorés.

Dans leurs essais, ils chauffaient dans un matras d'attaque un mélange de fluorure, de silice ou d'une matière riche en silice et de l'acide sulfurique pur et concentré. Le fluorure de silicium pouvant être dosé par la suite de deux manières :

- soit par la méthode gazométrique d'Oethel modifiée par Hempel et Treadwell, reposant sur la lecture du volume gazeux ainsi dégagé ;
- soit par la méthode volumétrique de Penfield et d'Offermann qui consiste à titrer l'acidité d'une solution alcoolique de chlorure de potassium, après le passage du fluorure de silicium, ce gaz étant entraîné par un courant d'air sec privé de gaz carbonique. Parmi les nombreuses causes influant sur les résultats de ce dosage, la nature de la silice à employer joue un grand rôle.

Les auteurs reconnaissent notamment que la silice obtenue par décomposition d'un silicate alcalin, donne toujours des résultats défectueux, mais ne sont pas d'accord sur la nature du produit à employer dans cette détermination. C'est ainsi par exemple

que Frésenius (1) préconise l'emploi du quartz cristallisé, Treadwell et Koch (2) un mélange de quartz et de silice. Casares (3) affirme que le verre ordinaire donne de bons résultats, Reynolds et Jacobs (4) recommandent le quartz ou le gel de silice calciné à une température supérieure à 1.000°. Enfin Herlemont et Delabre (5), conseillent l'emploi du ferrosilicium riche en silice.

Dans le cas particulier qui nous intéresse, cette cause d'erreur est supprimée, car les fluosilicates traités à chaud par l'acide sulfurique se décomposent en donnant du fluorure de silicium.

L'influence de la température a été examinée également sans apporter toutefois de résultats précis. Les uns tels que Frésenius, Casares et Treadwell chauffent entre 140° et 160° pendant trois à quatre heures, tandis qu'Offermann et Adolph préfèrent réaliser cette opération à une température voisine de 220° pendant deux à trois heures. Il est à noter cependant, comme le signalent les auteurs eux-mêmes, qu'il convient de ne pas chauffer trop fort, afin d'éviter les soubresauts, et par suite l'entraînement des particules d'acide.

En outre, la bonne marche de cette détermination est conditionnée encore par : l'étanchéité de l'appar-

1. Frésenius, *Z. anal. ch.*, t. 5, p. 190, 1866.

2. Treadwell et Koch, *Z. anal. ch.*, t. 43, p. 469, 1904.

3. Casares, *Anal. Soc. Española*, t. 27, p. 299, 1906.

4. Reynolds et K. O. Jacobs, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, éd. t. 3, p. 371, 1931.

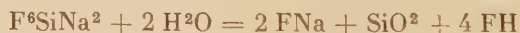
5. Herlemont et Delabre, *Bul.*, 51. 1931.

reil, sa parfaite siccité, l'emploi d'un acide sulfurique pur et concentré, l'agitation continuelle et nécessaire du liquide contenu dans le matras d'attaque. En somme, la détermination du fluor qui utilise sa transformation en tétrafluorure de silicium, étant d'une réalisation délicate, n'a pas été employée dans la suite de notre travail.

b) *Procédé volumétrique de détermination du fluor dans les fluosilicates.*

Cette méthode mentionnée par F. Stolba (1) au sujet du fluosilicate de potassium fut signalée par la suite par plusieurs auteurs, et notamment par Truchot (2), par P. Drawe (3) et plus récemment par Sommelet (4).

Elle est basée sur le fait qu'en solution aqueuse le fluosilicate de sodium par exemple est partiellement décomposé en fluorure de sodium, silice et acide fluorhydrique.



L'hydrolyse partielle du sel qui se traduit à froid par une acidité de la solution, devient complète à chaud, si cette solution est additionnée de soude en vue de neutraliser l'acide fluorhydrique au fur et à mesure qu'il est libéré.

1. F. Stolba, *J. prak. Chem.*, t. 89, p. 129, 1863.

2. Truchot, *C. R.*, t. 98, p. 1330, 1884.

3. P. Drawe, *Z. angew chem.*, t. 32, p. 312, 1919.

4. Sommelet, *Bull. sc. Ph.*, t. 30, p. 213, 1923.



On peut connaître la teneur en fluosilicate de sodium de la prise d'essai en ajoutant de la soude sous forme de liqueur titrée en présence de phénol-phtaléine.

On obtient des résultats exacts en opérant avec de l'eau distillée présentant une réaction neutre à la phtaléine.

Mode opératoire. — Dans nos expériences, nous avons opéré sur des prises d'essai de l'ordre de 0 gr. 20 à 0,30 et le titrage a été effectué avec de la soude $\frac{\text{N}}{4}$.

A 50 cmc. d'eau distillée neutre, on ajoute la prise d'essai. Après agitation, pour favoriser la dissolution, on verse goutte à goutte une solution de soude $\frac{\text{N}}{4}$, et lorsque la réaction se ralentit (la solution se décolorant lentement) on chauffe pour l'accélérer. On arrive au terme du dosage lorsque la teinte rose persiste.

Par le calcul nous aurons :

1^o la proportion d'acide fluosilicique ;

2^o la teneur en fluor contenu dans la prise d'essai

sachant que 1 cmc. de soude $\frac{\text{N}}{4} = 0,006 \text{ F}^6 \text{ Si H}^2$

= 0,00475 de Fluor.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après quelques résultats obtenus au cours du dosage d'un échantillon de fluosilicate de sodium pur par ce procédé.

	I	II	Calculé pour F^6SiNa^2
	<u>gr.</u>		
Prises d'essai	0,240	0,277	
Acide fluosilicique % ..	76,75	76,51	76,60
Fluor %	60,76	60,55	60,64

En raison du fait que la première méthode (transformation du fluor en fluorure de silicium) de dosage est d'une réalisation délicate, sans avantage incontestable par ailleurs sur ce second procédé volumétrique, nous considérons qu'il y a intérêt à l'utiliser dans la détermination rapide du fluor dans le cas des fluosilicates.

II. — DOSAGE DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

Nous ajouterons, avant de terminer ce paragraphe, que les ions Na K Li, Rb et Ba ont été dosés à l'état de sulfate par calcination sulfurique du fluosilicate correspondant dans un creuset de platine.

L'acide sulfurique décompose le sel en donnant du fluorure de silicium qui s'élimine au cours du chauffage et le sulfate correspondant reste comme résidu.

B. — Analyse de deux échantillons de fluosilicates industriels.

I. — FLUOSILICATE DE SODIUM.

Le fluosilicate de sodium a été analysé en utilisant la méthode suivante :

1° *Perte de poids à 100 degrés.* — Les prises d'essai

ont été desséchées à l'étude à 100° jusqu'à poids constant.

	I	II
	gr.	gr.
Prises d'essai	0,813	1,0365
Prises d'essai desséchées ...	0,812	1,035
Perte de poids %	0,12	0,14

La perte de poids ainsi enregistrée est de l'ordre de 0,12 à 0,14 %. En outre, le fluosilicate de sodium ne varie pas de poids après une longue exposition à l'air.

2° *Perte au rouge.* — Nous avons songé tout d'abord pouvoir opérer rapidement le dosage de ce sel par simple calcination au rouge dans un creuset de platine. En effet, on pouvait supposer que dans ces conditions, le fluosilicate de sodium serait décomposé selon l'équation :



De ce fait, la perte de poids correspondrait à la teneur en fluorure de silicium du sel et le résidu obtenu à celle en fluorure de sodium. Une série de déterminations effectuées par calcination vers 800-850° a montré que le sel se décompose rapidement avec dégagement de fluorure de silicium. La masse s'agglomère sans fusion réelle, mais après un certain temps de chauffe, le résidu formé ne perd plus que très lentement de son poids, sans qu'on puisse atteindre une pesée constante. A titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus dans deux opérations.

	I	II	Calculé pour F^6SiNa^2
	<u>gr.</u>		
Prises d'essai	1,476	1,110	
Poids du résidu trouvé .	0,716	0,544	
Perte de poids trouvée .	0,760	0,566	
Soit :			
Poids du résidu %	48,50	49	(FNa %) 44,68
Soit :			
Perte de poids %	51,4	51	55,33

Le résidu retient donc encore des quantités notables de fluosilicate de sodium dont la décomposition devient fort lente en présence d'un excès de fluorure de sodium formé.

L'élévation de la température à la fusion de la masse entraîne la décomposition du fluosilicate restant, mais il y a en même temps volatilisation d'une petite quantité de fluorure de sodium. En outre, le résidu renferme une petite quantité de silice.

Ce procédé de calcination rapide ne peut donc être retenu comme procédé de dosage. Toutefois, nous verrons à propos de l'étude du fluosilicate de sodium pur, qu'il est possible d'obtenir la décomposition de ce sel avec formation de fluorure de sodium pur, lorsqu'on effectue sa calcination lentement par palier de chauffe croissant de 600° à 800° dans un courant d'air sec.

3° *Dosage du sodium.* — Le sodium a été dosé à l'état de SO^4Na^2 par calcination sulfurique en présence de quelques gouttes d'acide fluorhydrique pour éliminer la silice. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour F ^e SiNa ²
	<u>gr.</u>	<u>—</u>	<u>—</u>
Prises d'essai	0,835	0,354	
SO ⁴ Na ² trouvé	0,628	0,266	
Sodium %	24,37	24,34	24,46

4° *Dosage du fluosilicate de sodium.* — La teneur en fluosilicate de sodium du produit a été déterminée volumétriquement à l'aide d'une solution titrée de soude, en suivant la technique précédemment décrite (p. 13).

	I	II	Calculé pour F ^e S ₂ Na ²
	<u>—</u>	<u>—</u>	<u>—</u>
Prises d'essai	0,492	0,446	
F ^e SiNa ² trouvé	0,478	0,4347	
F ^e SiNa ² %	97,3	97,46	100

Le fluosilicate de sodium industriel analysé renferme donc 97,45 % environ de fluosilicate de sodium pur.

5° *Recherche des impuretés.* — La proportion des impuretés solubles et insolubles du fluosilicate est donc voisine de 2,50 %.

Un épuisement aqueux effectué sur deux prises d'essai, poussé jusqu'à élimination de toute substance soluble, a laissé un résidu blanc, insoluble dans les acides, entièrement volatilisable sous l'action de l'acide fluorhydrique, par conséquent constitué par de la silice. Les proportions de silice trouvées sont les suivantes :

	I	II
	<u>—</u>	<u>—</u>
Prises d'essai	1,195	1,7745
SiO ²	0,0085	0,014
SiO ² %	0,71	0,78

Par ailleurs, en soumettant à une série d'épuisements aqueux successifs des quantités connues du sel, nous avons constaté que les résidus secs du premier traitement, avaient un poids supérieur à celui des suivants qui correspondait à la solubilité du sel pur dans l'eau.

L'analyse du premier résidu sec a permis d'établir, que la proportion de sels solubles autres que le fluosilicate de sodium, rapportée à 100 gr. de sel était de 1,83 % en moyenne.

Une détermination qualitative a révélé la présence de fluorure et de chlorure de sodium. Après dosage de ce dernier par le procédé de Charpentier Vohlard on a déduit la teneur en fluorure de sodium par différence. Les quantités trouvées rapportées à 100 gr. de sel sont de :

ClNa	0,18 %
FNa	1,65 %

En résumé, le fluosilicate de sodium industriel analysé a la composition suivante :

F ⁶ SiNa ²	97,45 %
FNa	1,65 %
ClNa	0,18 %
SiO ²	0,78 %

II. — FLUOSILICATE DE BARYUM.

Le fluosilicate de baryum a été analysé en suivant un procédé calqué sur celui décrit plus haut.

1^o Perte de poids à 100 degrés à poids constant :

	<u>I</u>	<u>II</u>
Prises d'essai	0,884	1,098
Prises d'essai desséchées	0,882	1,0957
Perte de poids %	0,22	0,20

La perte de poids obtenue est de l'ordre de 0,2 %. Exposé à l'air, le poids du fluosilicate de baryum ne varie pas.

2° *Analyse.* — L'eau au contact du produit prend une réaction acide.

Un épuisement aqueux est réalisé sur une prise d'essai de 9 gr. 7145 avec 250 gr. d'eau distillée. Le résidu soluble obtenu est de 0,035 pour 100 gr. de solution. Après une deuxième agitation identique, la proportion de sel soluble s'abaisse à 0,030 pour 100 gr. de liqueur, et il en est de même après un troisième traitement.

Ces deux derniers chiffres indiquant la solubilité du fluosilicate de baryum dans la liqueur d'extraction, il en résulte que la proportion de sels solubles autres que le fluosilicate de baryum est de 0,0125 pour la prise d'essai, soit 0,12 pour 100 gr. de sel.

L'analyse qualitative effectuée sur le résidu sec provenant de l'évaporation du liquide de premier épuisement du sel, nous a permis de déceler comme impuretés, la présence de chlorure de baryum dont la teneur est inférieure à 0,1 pour 100 gr. de sel initial, ainsi que celle de traces de fer.

3° *Perte au rouge.* — Le fluosilicate de baryum pouvant être dissociable à haute température avec forma-

tion de fluorure de baryum résiduel et élimination de fluorure de silicium, nous avons donc effectué la calcination de ce produit vers 800-850° dans un creuset de platine jusqu'à obtention d'un résidu à poids constant.

Les résultats de ces essais sont notés ci-après :

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiBa
Prises d'essai	1,333	0,419	—
Poids du résidu trouvé .	0,8455	0,266	
Perte de poids observée.	0,4875	0,153	
Poids du résidu trouvé			
%	63,42	63,48	62,72
Perte de poids %	36,75	36,75	37,27
Correspondant à F ⁶ SiBa	98,12	98,59	100

Contrairement à ce qui est observé pour le fluosilicate de sodium, le sel de baryum se décompose aisément par calcination selon un processus représenté par l'équation suivante :



Le sel analysé a donc un degré de pureté supérieur à 98 %.

4° *Dosage du baryum.* — Le baryum total a été dosé à l'état de SO⁴Ba sur le résidu II de la calcination au rouge, après traitement sulfurique et pesée à poids constant. On a ensuite traité le résidu par l'acide fluorhydrique pour éliminer la silice qui peut y être contenue. Après une nouvelle pesée on en a déduit le poids de silice et celui de sulfate de baryum.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Calculé pour
F⁶SiBa pur

Prise d'essai initiale..	0,419	
Résidu barytique ...	0,350	
Après traitement par		
FH	0,345	
D'où SO ⁴ Ba	0,345 soit 48,41 %	49,10
Et SiO ²	0,005 soit 1,19 %	

On en déduit que le produit analysé renferme 98,59 de sel pur, chiffre relatif à celui trouvé plus haut.

D'après les résultats analytiques ci-dessus, le fluo-silicate de baryum industriel répond à la composition suivante :

F ⁶ SiBa	98,60 %
CL ² Ba	0,10 %
SiO ²	1,20 %

CHAPITRE II

FLUOSILICATE DE SODIUM

Préparation.

Nous consacrerons ce paragraphe à l'étude de certaines propriétés du fluosilicate de sodium notamment de sa solubilité dans l'eau et les solvants organiques, et de sa décomposition par la chaleur.

Auparavant nous donnerons quelques détails au sujet de la fabrication industrielle de ce sel.

Le fluosilicate de sodium préparé en grande quantité par l'industrie, se trouve aussi dans la nature. Sa présence a été signalée notamment dans les produits de l'activité récente du Vésuve (1).

L'obtention de ce sel a fait l'objet de nombreux brevets. Le fluosilicate de sodium constitue un produit accessoire de la fabrication des superphosphates. On trouve en effet, dans les phosphates naturels une quantité plus ou moins grande de fluorure de calcium et de silice (libre ou combinée au phosphate de chaux). Le fluorure alcalino-terreux

1. Zanobonini et Carobbi, *Atti Accad Linc.*, t. 4, p. 171-5, 1926.

traité par l'acide sulfurique est décomposé avec mise en liberté d'acide fluorhydrique qui réagit alors sur la silice pour donner du tétrafluorure de silicium. Celui-ci au contact de l'eau se transforme en acide fluosilicique. Les équations suivantes permettent de se rendre compte de la marche de l'opération qui est réalisée industriellement dans des tours d'absorption.



L'acide employé dans la préparation du fluosilicate de sodium a une densité correspondante à 10° B°. Cette concentration d'après certains auteurs, notamment Sommelet, étant la plus favorable à la transformation en sel de sodium. L'addition d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, détermine la séparation du fluosilicate de sodium, sous forme d'un produit gélatineux, qui est ensuite lavé et séché.

On peut mentionner en outre, parmi les principaux emplois industriels de ce sel, son utilisation dans la fabrication de la cryolithe artificielle, en métallurgie, l'émaillerie, la fabrication de porcelaines réfractaires, dans l'industrie du caoutchouc, comme agent de coagulation du latex. Ce produit trouve encore un très large emploi en agriculture surtout comme insecticide et antiparasiticide. A ce sujet, le fluosilicate de sodium aurait vis-à-vis des insectes une toxicité comparable à celle des produits arsénicaux.

PURIFICATION DU SEL COMMERCIAL.

Le sel utilisé dans nos essais, a été obtenu à partir du produit commercial analysé plus haut, par cristallisation de sa solution aqueuse saturée vers 90°.

Le fluosilicate de sodium cristallise par refroidissement. Le produit isolé est repris à nouveau par l'eau en vue d'effectuer une seconde cristallisation. Finalement, on obtient après essorage de petits cristaux brillants qui sont desséchés à l'air et à la température ordinaire.

A l'analyse qualitative, nous avons remarqué que ces cristaux étaient exempts de silice libre et de chlorure.

Les résultats de nos déterminations analytiques sur le sel ainsi préparé sont consignés ci-dessous.

1° Dosage du sodium :

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiNa ²
	gr.	gr.	—
Prises d'essai	0,404	0,425	
SO ⁴ Na ² trouvé	0,3055	0,321	
Sodium %	24,49	24,44	24,45

2° Dosage de l'acide fluosilicique. — L'acide fluosilicique a été dosé avec une solution de soude $\frac{N}{4}$ ainsi que nous l'avons mentionné plus haut.

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiNa ²
	gr.	gr.	—
Prises d'essai	0,240	0,2775	
F ⁶ SiH ² trouvé	0,1842	0,2118	
F ⁶ SiH ² %	76,75	76,34	76,60
Soit en fluor %	60,76	60,55	60,64

Le fluosilicate de sodium employé peut donc être considéré comme un produit pur cristallisant anhydre.

Solubilité.

La solubilité du fluosilicate de sodium a été étudiée tout d'abord dans l'eau, ensuite dans quelques liquides organiques.

a) Solubilité dans l'eau distillée.

L'eau utilisée dans ces déterminations est de l'eau distillée qui a été préalablement bouillie et privée ainsi de gaz dissous. Nous avons alors préparé une solution saturée de fluosilicate de sodium, en présence d'un excès de sel non dissous. Le flacon contenant cette solution étant agité fréquemment, afin de faciliter la saturation du dissolvant dont on renouvelle ainsi le contact avec le sel.

Pour les températures de 0° à 20°, nous avons utilisé un récipient isolant, et au-dessus de trente degrés, le flacon, renfermant le mélange de sel et d'eau, est maintenu dans un thermostat à la température choisie pendant une durée convenable, permettant l'établissement de l'équilibre correspondant à la saturation.

Dans les deux cas, lorsque la saturation est supposée réalisée, on laisse reposer et on prélève une petite

quantité de la solution dans la liqueur surnageante claire, avec une pipette filtrante, qu'on introduit ensuite dans un petit cristalliseur à couvercle préalablement taré. La température de la solution elle-même étant notée, on pèse ensuite le cristalliseur à nouveau, ce qui permet de connaître le poids de la solution prélevée.

Dans le cas des prélèvements faits à chaud, on opère avec une pipette filtrante surchauffée de façon à éviter toute cristallisation, et on ne pèse le cristalliseur et son contenu qu'après refroidissement.

Le dissolvant est évaporé ensuite en portant le vase dans un dessiccateur à vide jusqu'à poids constant. Finalement on pèse le sel sec résiduel. Les déterminations ont été effectuées entre 0° et 80°, et les résultats sont exprimés en grammes de sel anhydre pour 100 gr. de solution.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus au cours de ces déterminations.

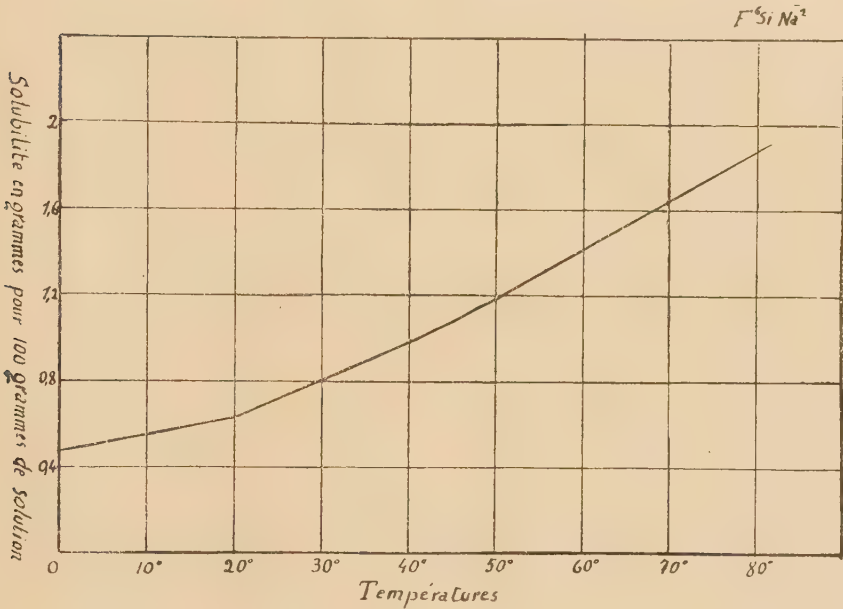
TABLEAU I

Température	Solubilité en gr. de sel anhydre pour 100 gr. de solution
0°.....	0,48
20°.....	0,63
31°.....	0,83
43°.....	1,04
54°.....	1,28
65°.....	1,53
75°.....	1,76
82°.....	1,92

L'examen de ce tableau montre que la solubilité augmente sensiblement avec la température.

De là on peut déduire que la solubilité dans l'eau du fluosilicate de sodium rapportée à une partie de sel est la suivante :

Température	Sel anhydre
0°.....	1 p. dans 207,33 p. d'eau
20°.....	1 p. dans 157,73 p. d'eau
43°.....	1 p. dans 95,15 p. d'eau
65°.....	1 p. dans 64,35 p. d'eau
82°.....	1 p. dans 51,08 p. d'eau



Le diagramme représentant la solubilité du fluosilicate de sodium est représenté sensiblement par une droite.

b) *Solubilité dans les dissolvants organiques.*

Ces déterminations ont été effectuées à la température ordinaire en suivant une technique analogue à celle décrite plus haut, à propos de la solubilité dans l'eau. Les liquides sont agités pendant un temps suffisamment long avec le fluosilicate de sodium, et on fait ensuite des prélèvements afin de déterminer les quantités de sel dissous.

Dans le cas des dissolvants volatils, les solutions présumées qui ont été pesées dans de petits cristallisoirs tarés, sont soumis ensuite à l'évaporation dans le vide jusqu'à poids constant. Nous avons constaté que la solubilité du fluosilicate de sodium était pratiquement nulle dans : l'éther anhydre, l'acétone, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool éthylique, et l'alcool méthylique anhydres.

Décomposition du fluosilicate de sodium sous l'action de la chaleur.

Les fluosilicates peuvent être considérés comme des fluorures doubles, formés de la combinaison du fluorure de silicium avec un fluorure métallique. A haute température, cette combinaison est dissociable avec élimination de fluorure de silicium.

Nous nous sommes efforcés d'étudier cette décomposition thermique du fluosilicate de sodium, et nos expériences sur ce sel, comportent deux groupes d'essais effectués :

- a) Dans l'air sec;
- b) Dans le vide.

a) *Décomposition dans l'air sec.*

Dans la calcination à l'air du fluosilicate de sodium on note souvent la séparation d'une certaine quantité de silice du fluorure de silicium éliminé, qui est déterminée par l'humidité de l'air et des gaz de la flamme, et qui forme souvent un petit dépôt blanc à la partie supérieure du creuset de platine dans lequel cette calcination est effectuée.

Pour cette raison, et en vue d'obtenir une décomposition complète du produit, nous avons opéré dans un courant d'air sec.

Nous avons utilisé à cet effet l'appareil suivant qui se compose d'un système desséchant, et d'un tube de quartz qui servira à l'étude de la décomposition du sel. Ce tube est chauffé par un four électrique à résistance, et est en relation d'autre part avec une trompe à eau réalisant par aspiration le passage d'un courant d'air sec dans l'appareil.

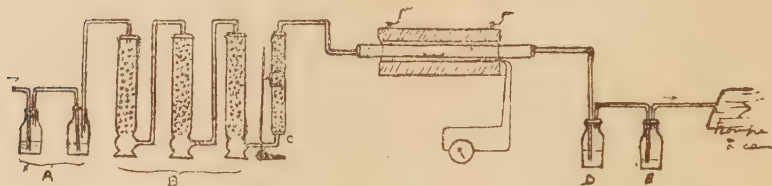


Fig. 1.

Le système desséchant est réalisé ainsi que le montre le schéma ci-dessus, par deux flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique pur et concentré (a), des colonnes à ponce sulfurique (b), et un tube contenant de la ponce sulfurique mélangée à de l'anhydride phosphorique. Ce système est relié au tube de quartz par un joint de caoutchouc étanche.

Le tube de quartz dans lequel on introduit le fluosilicate de sodium contenu dans une nacelle de platine, est chauffé par un four électrique tubulaire. Ce four nous servira aussi dans les essais de décomposition dans le vide et afin d'éviter des répétitions dans la suite de notre exposé, nous le décrirons rapide-

ment. D'une longueur approximative de 25 cm. ce four est construit au laboratoire avec du ruban nichrome. Il doit donner une température uniforme sur $\frac{3}{5}$ de sa longueur au moins. Un couple thermo-électrique en platine-platine rhodié en relation avec un galvanomètre bi-pivot permet d'évaluer la température. Entre le tube et la trompe à eau il y a en outre placés deux flacons l'un (*d*) contenant de l'acide sulfurique, l'autre (*e*) une petite couche d'eau dans laquelle vient plonger l'extrémité du tube à dégagement, permettant ainsi de se rendre compte du début de la décomposition du produit, par la formation d'un anneau de silice au contact de l'eau, aux dépens du fluorure de silicium entraîné par le courant d'air.

Le mode opératoire suivi peut être ainsi résumé : une prise d'essai de 0 gr. 30 environ de sel parfaitement sec contenu dans une nacelle de platine est placée dans le tube à décomposition. On fait alors passer un lent courant d'air dans l'appareil au débit approximatif d'un litre à l'heure, et on porte le tube à des températures régulièrement croissantes.

Au cours de nos essais, nous avons tout d'abord déterminé la température de décomposition initiale du sel, qui a été trouvée voisine de 450° , puis nous avons poursuivi le chauffage de ce dernier successivement à 600° , 700° , 800° et 900° .

Le passage à une température supérieure ne s'effectuant qu'après l'obtention d'un résidu à poids constant.

Dans le cas du fluosilicate de sodium, nous avons

remarqué que le chauffage à chaque palier nécessitait ainsi une durée moyenne de six heures.

Les pertes de poids notées à ces différentes températures sont consignées dans le tableau ci-après :

TABIEAU

Prises d'essai : I = 0,347 II = 0,3255

Temps	Tempé- ratures	Perte de poids observée		Perte		Calculé pour F^4SiNa^2
		I	II	I	II	
6 h.	600°	0,1845	0,1705	53,17	52,38	
6 h.	700°	0,186	0,1755	53,60	53,91	
6 h.	800°	0,1895	0,1785	54,61	54,83	
6 h.	900°	0,190	0,1785	54,75	54,83	55,33

Le dosage du sodium a été effectué sur chaque produit résiduel et nous avons obtenu les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour FNa
Prises d'essai	0,1535	0,1415	FNa
SO^4Na^2 obtenu	0,255	0,2375	
Sodium %	53,81	54,40	54,76

Les produits de ces calcinations sulfuriques se dissolvent sans résidu dans l'eau, ce qui indique l'absence de silice.

En résumé, la décomposition du fluosilicate de sodium dans un courant d'air sec, sous l'action de la chaleur commence vers 450°, elle s'effectue sans fusion presque intégralement dès 600°, mais ne devient complète que vers 800°, l'élimination totale du fluorure de silicium s'effectuant très lentement à la fin de l'opération.

b) *Décomposition dans le vide.*

Nous avons étudié également la décomposition du fluosilicate de sodium dans le vide, en utilisant l'appareil suivant qui est constitué par un tube de quartz transparent fermé à une extrémité et muni à l'autre d'un bouchon rodé terminé par une canalisation à laquelle sont reliés une ampoule à anhydride phosphorique et un tube en U. Un manomètre différentiel branché en dérivation, permet de suivre les variations de pression à l'intérieur de l'appareil et un tube effilé et fermé au chalumeau permet la rentrée de l'air sec lorsque l'expérience est terminée.

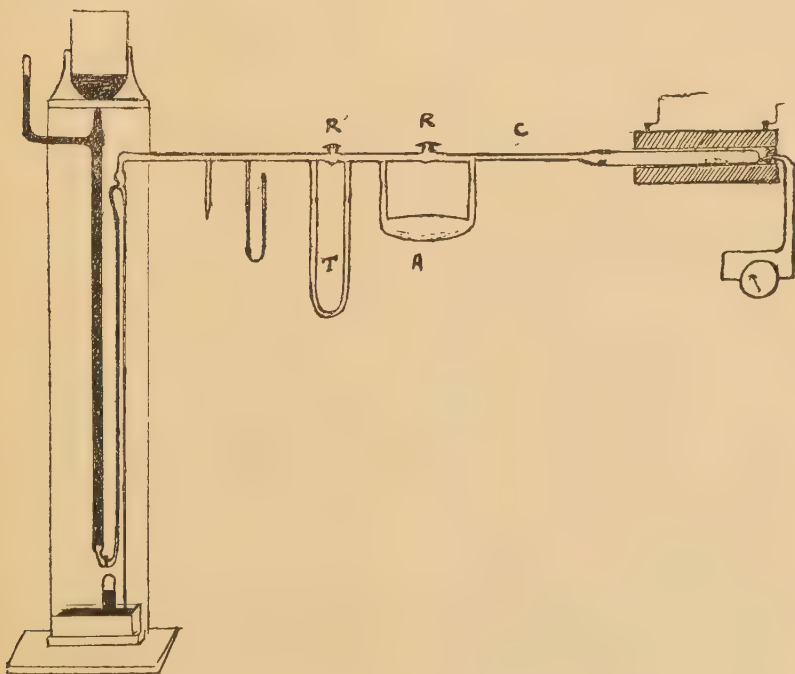


Fig. 2.

Finalement, cette canalisation est mise en communication avec une trompe à mercure du type Schloessing, donnant la possibilité de faire le vide et d'extraire le gaz dégagé.

Le chauffage s'effectue à l'aide du four électrique à résistance décrit précédemment.

Nous donnerons, en outre, quelques détails sur le dispositif que nous avons utilisé pour réaliser une dessiccation aussi parfaite que possible dans l'appareil avant l'essai.

Celui-ci est formé :

1^o d'une ampoule à anhydride phosphorique (*a*) constitué par un tube de grand diamètre (pour assurer une grande surface de contact avec le produit desséchant) terminé à chacune de ses extrémités par une tubulure qui est en relation avec la canalisation *c* ainsi que le montre le schéma (fig. 2), un robinet étant fixé sur celle-ci entre les deux tubulures latérales reliées à l'ampoule (*a*) ;

2^o d'un tube en U qui peut faire office de condenseur et qui est soudé également à la canalisation sur laquelle est placé un robinet entre les branches de ce tube.

L'appareil décrit permet d'effectuer la décomposition du sel dans le vide sec et de recueillir les produits gazeux dégagés au cours de cette décomposition.

Le mode opératoire suivi peut être résumé de la façon suivante.

Une prise d'essai d'un poids voisin de 0 gr. 50 de fluosilicate de sodium est placée dans une nacelle de platine qu'on introduit ensuite dans le tube de quartz. Celui-ci muni de son bouchon rodé est relié par un joint étanche en cire de Golaz aux différentes parties de l'appareil préalablement soudées entre elles, et placé ensuite au centre du four. Les robinets R et R' qui se trouvent sur la canalisation au niveau de l'ampoule à anhydride phosphorique et du tube en U sont fermés, de façon à faire passer l'air contenu dans l'appareil sur l'anhydride phosphorique et dans le tube en U.

Le couple ayant été mis en place on fait le vide. Après une semaine de contact à la température ordinaire, on élimine les traces d'eau que pourrait encore contenir l'appareil en chauffant le tube de quartz à une température de 150° environ, tandis qu'on refroidit dans l'air liquide le tube en U pendant un temps suffisamment long (6 heures environ), pour assurer la condensation complète des dernières traces de vapeur d'eau. On scelle alors avec précaution le tube en U ainsi que les branches latérales de l'ampoule à anhydride phosphorique, et on ouvre les robinets de communication de la canalisation de verre. L'appareil étant ainsi parfaitement desséché, la décomposition du sel peut être réalisée sans cause d'erreur.

Le gaz dégagé au cours de la pyrogénéation du sel

est recueilli dans une éprouvette sèche contenant du mercure sec, que surnage une petite quantité d'acide sulfurique pur et concentré.

Le fluosilicate de sodium est porté à 150° ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, au sujet de la dessiccation de l'appareil, et à partir de cette température, le chauffage a été élevé progressivement de 50° toutes les trente minutes. Le passage d'un palier à un autre s'effectuant en un quart d'heure.

Nous avons constaté que le fluosilicate de sodium commence à se décomposer dans le vide à une température voisine de $305-310^{\circ}$. L'extraction du fluorure de silicium a été faite à la température de 375° , la pression initiale notée étant de 3 mm. Cette température a été maintenue constante pendant toute la durée de l'extraction qui a été de trois heures.

L'éprouvette renfermant le fluorure de silicium dégagé au cours de cette opération est portée sur la cuve à mercure et est remplacée par une autre identique. Nous avons recueilli 48 cmc. 85 de gaz.

Le produit résiduel chauffé ensuite pendant une heure à des températures supérieures ne dégage plus de gaz, le manomètre n'enregistrant aucune pression.

Les résultats obtenus dans cet essai sont exprimés ci-après.

	Gr.	Calculé pour F ² SiNa ²
Prise d'essai	0,415	—
Poids résiduel après expérience	0,1875	
Perte de poids %.....	54,81	55,33
Volume de SiF ⁴ recueilli	48 ^{cc} 85	49 ^{cc} 43

Sur le résidu de cette expérience nous avons dosé le sodium :

	Gr.	Calculé pour FNa
Prise d'essai	0,1725	
SO ⁴ Na ² obtenu	0,290	
Sodium %	54,46	54,76

Le produit de cette calcination sulfurique est entièrement soluble dans l'eau.

En résumé, la décomposition du fluosilicate de sodium en fluorure de silicium gazeux et fluorure de sodium résiduel s'effectue totalement dans le vide ainsi que dans l'air sec. Alors que la dissociation est obtenue rapidement dans le vide dès 375°, il est nécessaire d'atteindre une température assez élevée voisine de 800° pour que le même résultat soit atteint dans un courant d'air sec.

CHAPITRE III

FLUOSILICATE DE POTASSIUM

Historique.

Le fluosilicate de potassium fut préparé pour la première fois par Scheele (1), en 1771, en faisant agir l'acide hydrofluosilicique sur une solution aqueuse d'un sel de potassium.

Plus tard, en 1847, Berzélius (2), l'obtient par le même procédé, il note au cours de la préparation l'apparition de couleurs irisées dans le liquide. Ce sel se présente après dessiccation sous forme d'une poudre blanche. Marignac (3) ensuite, en 1857, prépare également le fluosilicate de potassium et en fait l'étude cristallographique. Il signale le dimorphisme des cristaux et affirme que ceux obtenus par cristallisation des solutions saturées à chaud, sont octaédriques et non rhomboédriques comme le prétendait Berzélius.

1. Scheele, *Svensk Vet. Akad.*, t. 33, p. 120, 1771.

2. Berzélius, *Traité de chimie*, t. 3, p. 96, 1847.

3. Marignac, *Ann. des min.*, t. 12, p. 19, 1857.

En 1867, F. Stolba (1) en étudiant les fluosilicates alcalins le prépare à nouveau, et mentionne que le fluosilicate de potassium peut être obtenu également par double décomposition entre le fluosilicate de sodium, et un sel de potassium.

La présence de ce composé fut signalée en 1882 dans les fumerolles volcaniques d'un cratère par A. Cossa (2).

Truchot (3), en 1884, dans son étude thermochimique des fluosilicates alcalins, indique un nouveau mode d'obtention du sel, par action du fluorure de silicium ou de l'acide fluosilicique sur une solution de potasse. Ensuite, en 1904, Goszner (4) étudie la cristallographie du fluosilicate de potassium et signale à nouveau le dimorphisme du sel. Selon cet auteur, le fluosilicate de potassium ainsi que le fluosilicate de rubidium cristallise sous deux formes : la forme cubique qu'on obtient par refroidissement des solutions saturées à chaud, et la forme hexagonale obtenue par évaporation des solutions à 16 degrés.

En 1921, Pierrat (5), dans une étude consacrée à la solubilité de divers sels de potassium dans des mélanges d'eau et d'alcool, a indiqué des chiffres relatifs à la solubilité et à la conductivité électrique du fluosilicate de potassium dans différents mélanges hydroalcooliques à 25°. On doit signaler encore en

1. F. Stolba, *J. prak. Chem.*, t. 102, p. 2, 1867, t. 103, p. 96, 1868.

2. Cossa, *Bull. Soc. Min.*, t. 5, p. 61, 1882.

3. Truchot, *C. R.*, t. 98, p. 1330, 1884.

4. Goszner, *Z. Kryst.*, t. 38, p. 147, 1904.

5. Pierrat, *C. R.*, t. 172, p. 1041, 1921.

1926 un travail de Hantke (1), relatif à la dissociation thermique des fluosilicates de sodium, de potassium et de baryum. L'auteur indique que dans le cas du fluosilicate de potassium, la température de décomposition serait voisine de 700 degrés absolus. Il signale aussi le dépôt dans les parties froides de son appareil, de fluorure de potassium résultant de la pyrolyse du sel. Selon lui, à côté du processus de dissociation, il se produit une dissolution du fluorure métallique dans le fluosilicate.

Enfin, en 1930, Carter (2) indique des chiffres sur la solubilité du sel dans l'eau.

En somme, le fluosilicate de potassium a été préparé par beaucoup d'auteurs qui en ont signalé la faible solubilité dans l'eau, et la décomposition difficile sous l'action de la chaleur. Nous nous sommes efforcés de préciser ces différents points.

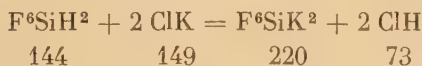
1. Hantke, *Z. angew. chem*, t. 39, p. 1065, 1926.

2. Carter, *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 22, p. 887, 1930.

Préparation.

Utilisant le procédé généralement employé par les auteurs qui ont étudié ce sel, le fluosilicate de potassium a été préparé par action de l'acide fluosilicique sur une solution aqueuse de chlorure de potassium.

L'équation représentative de la réaction est la suivante :



On en déduit qu'il faut utiliser 144 gr. d'acide pour 149 gr. de chlorure de potassium. Nous avons opéré de la façon suivante : 49 gr. 6 de chlorure de potassium (soit 1/3 de molécule gramme) sont dissous dans 250 gr. d'eau environ. Cette solution est ajoutée peu à peu à l'acide fluosilicique (48 gr., soit 521 gr. de la solution commerciale à 9,2 % contenu dans un vase à précipitation, tout en agitant le mélange.

On observe ensuite l'apparition de couleurs irisées dans le liquide, ainsi que l'a signalé Berzélius, et au bout de peu de temps on remarque le dépôt d'une masse gélatineuse transparente. Le liquide clair surnageant est décanté et le produit est ensuite lavé par décantation jusqu'à absence de l'ion chlore dans les

eaux de lavage. La masse est alors jetée sur Buchner et essorée complètement.

Nous avons obtenu finalement après dessiccation du sel à l'air 68 gr. 25 de produit sec. Le fluosilicate de potassium ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau.

ANALYSE.

Les dosages du potassium et de l'acide fluosilicique par les méthodes déjà indiquées sur des échantillons du sel sec nous ont donné les résultats suivants :

Dosage du potassium.

	I	II	Calculé pour F^6SiK^2
Prises d'essai	0,3575	0,449	
SO^4K^2 trouvé	0,281	0,3545	
Potassium %.....	35,23	35,39	35,45

Dosage de l'acide fluosilicique.

	I	II	Calculé pour F^6SiK^2
Prises d'essai	0,226	0,3185	
F^6SiH^2 trouvé	0,1482	0,2078	
F^6SiH^2 %	65,59	65,24	65,45
Fluor %	51,92	51,64	51,81

Le fluosilicate de potassium obtenu correspond donc à la formule du sel anhydre F^6SiK^2 .

Solubilité.

La solubilité du fluosilicate de potassium a été déterminée dans l'eau et au sein de quelques liquides organiques.

a) *Solubilité dans l'eau.*

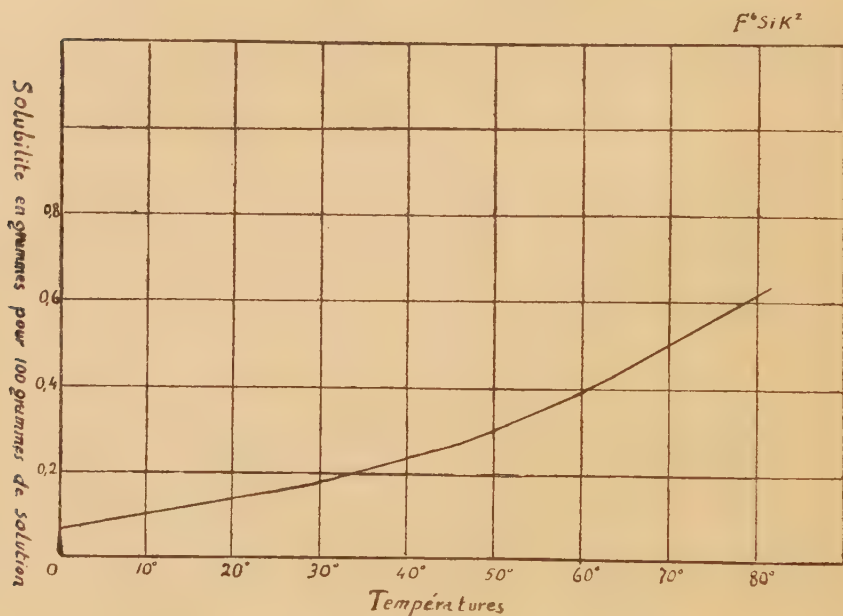
La détermination de cette constante physique a été faite suivant la technique précédemment indiquée (p. 25). L'eau distillée utilisée a été auparavant bouillie et débarrassée ainsi du gaz carbonique.

Les solubilités du fluosilicate de potassium dans l'eau à différentes températures, exprimées en sel anhydre pour 100 gr. de solution sont indiquées ci-après.

TABLEAU

Température	F ⁶ SiK ² dans 100 gr. de solution
0°	0,07
20°	0,14
30°	0,18
45°	0,26
50°	0,30
61°	0,40
71°	0,51
82°	0,64

Le diagramme établi d'après ces données représente la courbe de solubilité du fluosilicate de potassium.



On en déduit la solubilité dans l'eau rapportée à une partie de sel.

Température	F^6SiK^2
0°	1 part. dans 1.427 p. d'eau
20°	1 part. dans 713 p. d'eau
45°	1 part. dans 383 p. d'eau
61°	1 part. dans 249 p. d'eau
82°	1 part. dans 155 p. d'eau

b) Solubilité dans les dissolvants organiques.

Le fluosilicate de potassium est insoluble à la température ordinaire dans les dissolvants suivants :

la benzine, l'éther anhydre, l'alcool éthylique absolu, l'alcool méthylique anhydre, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et l'acétone.

Décomposition du fluosilicate de potassium sous l'action de la chaleur.

La décomposition du fluosilicate de potassium sous l'action de la chaleur a été effectuée dans des conditions identiques à celles décrites plus haut, en opérant :

- A. Dans un courant d'air sec.
- B. Dans le vide.

a) Décomposition dans un courant d'air sec.

La décomposition du fluosilicate de potassium commence vers 600°. A la température de 700° on ne décompose à poids constant que 26,4 % environ du sel mis en expérience, et à 800°, 65,8 %. Le produit résiduel obtenu à cette dernière température est fondu et tend à gagner le bord de la nacelle. Il est en outre un peu hygroscopique.

Le dosage du potassium effectué sur ce résidu a donné le résultat suivant :

		Calculé pour	
		F6SiK2	FK
Prise d'essai	0,148		
SO ⁴ K ² obtenu	0,1705		
K %	51,64	35,45	67,24

Aux températures supérieures à 800° , il y a volatilisation et entraînement de vapeurs fluosilicatées qui se déposent dans les parties froides de l'appareil.

Contrairement à ce qui a été observé pour le fluosilicate de sodium, la décomposition à l'air du fluosilicate de potassium est donc incomplète à 800° et paraît se limiter.

b) Décomposition dans le vide.

Le fluosilicate de potassium a été décomposé dans le vide selon un mode opératoire décrit plus loin lors de l'étude du fluosilicate de rubidium.

Expérience I.

Une prise d'essai est mise en expérience, après dessiccation préalable de l'appareil. Nous avons opéré cette décomposition en chauffant le sel à des températures régulièrement croissantes. A la température de 600 degrés environ, nous avons noté une faible pression dans l'appareil. Elle est de 3 mm. à 675° , température à laquelle l'extraction du gaz a été faite. Lorsque le vide est de nouveau atteint, une élévation de la température à 700° , puis à 800° ne détermine aucun nouveau dégagement gazeux. Après refroidissement et rentrée d'air sec, la nacelle est extraite de l'appareil. Elle renferme un résidu blanc aggloméré par la fusion.

Les résultats de cette expérience sont consignés ci-dessous :

		Calculé pour F^6SiK^2
Prise d'essai.....	0,303	—
Produit obtenu en fin d'ex- périence	0,248	
Perte de poids observée....	0,055	
Perte de poids %	18,15	47,27
Volume de F^4Si obtenu cc.:	9,09 vol. théor.	30,85

Analyse du produit obtenu en fin d'expérience :

1° Dosage du K total.

		Calculé pour		
		F^6SiK^2	FK	(F^6SiK^2 , FK)
Prise d'essai	0,1155	—	—	—
SO^4K^2 obtenu ...	0,1035			
K %	40,17	35,45	67,24	42,08

2° Dosage du F^6SiH^2 .

		Calculé pour	
		F^6SiK^2	(F^6SiK^2 , FK)
Prise d'essai	0,1335	—	—
F^6SiH^2 trouvé ...	0,0663		
F^6SiH^2 %	49,66	65,45	51,79

Dans le vide, on constate une décomposition du sel se limitant à 38,3 % du poids mis en expérience et conduisant à un produit ayant un palier de stabilité entre 650° et 800°.

Expérience II.

Une seconde expérience a été faite sur une nouvelle prise d'essai en vue de vérifier la stabilité du produit intermédiaire ainsi obtenu, à des températures plus élevées.

Comme dans le cas précédent, on constate un début de décomposition du sel vers 600° et on effectue l'extraction complète du gaz vers 675° .

Le vide étant atteint de nouveau, la température est élevée successivement à 700° , 800° , 900° et 1.000° . Entre 800° et 900° pour une température d'environ 860° nous avons observé une nouvelle pression qui était de 8 mm. à 900° . L'extraction au vide a été faite à 900° , et le fluorure de silicium recueilli. Finalement en élevant la température à 1.000, on n'observe plus de dégagement gazeux.

Au cours de cette dernière chauffe, nous avons noté cependant la formation d'un dépôt annulaire blanc dans la partie refroidie du tube de quartz, formé par le produit résultant de cette pyrolyse. En fin d'expérience, il a été observé que le produit fluosilicaté résiduel s'était complètement volatilisé au cours de la pyrogénéation.

Les résultats obtenus sont consignés ci-après.

		Calculé pour F^6SiK_2
Prise d'essai	0,366	—
Produit recueilli en fin d'expérience	0,2035	
Volume de F^4Si obtenu :		
A 675°	11 $^{\circ}$ 77	
A 900°	20,23	vol. théor. 37 $^{\circ}$ 26

Analyse du produit obtenu en fin d'expérience :

Dosage du K total.

		Calculé pour	
		F ⁶ SiK ²	FK
Prise d'essai	0,1805		
SO ⁴ K ² obtenu	0,247		
K %	61,34	35,45	67,24

Dans cette deuxième expérience, effectuée jusqu'à 1.000°, on constate que le produit final de la réaction renferme encore du fluosilicate de potassium, et qu'à 900° la décomposition se limite à nouveau à 85 % environ du sel initial avec production de fluorure de silicium et d'un produit salin volatil.

La pyrolyse du fluosilicate de potassium nous a permis de constater que ce sel commence à se décomposer vers 600°, aussi bien dans le vide que dans un courant d'air sec. A ce sujet, la température de 700° absolu soit 427° c. indiquée par Hantke comme début de dissociation de ce sel est nettement inférieure à celle résultant de nos observations. On constate en outre que jusqu'à 800° le volume de fluorure de silicium dégagé se limite sensiblement au tiers du volume théorique. En élevant alors la température vers 860°, on enregistre un nouveau dégagement gazeux aux dépens du produit intermédiaire formé dans le premier stade. Le volume total de fluorure de silicium dégagé correspond à 87,8 % du volume théorique, et le produit final renferme encore 15 à 16 % environ de F⁶SiK² non décomposé jusqu'à 1.000 degrés.

Les recherches poursuivies sur le fluosilicate de potassium nous ont permis :

1^o de déterminer sa solubilité dans l'eau ;

2^o de constater que la décomposition de ce sel sous l'action de la chaleur dans le vide est incomplète même à 1.000 degrés.

CHAPITRE IV

FLUOSILICATE DE LITHIUM

Historique.

Le fluosilicate de lithium a été mentionné pour la première fois par Berzélius (1) dans un mémoire paru en 1824. L'auteur le prépare par addition d'un sel de lithium à de l'acide fluosilicique. Selon lui, le fluosilicate de lithium ainsi obtenu aurait une très faible solubilité, et se décomposerait difficilement sous l'action de la chaleur.

Plus tard, J. C. G. Marignac (2), en 1859, et F. Stolba (3), en 1864, reprirent l'étude de ce fluosilicate. Ils emploient une méthode de préparation analogue à celle de Berzélius. Seul Stolba, décrit sa façon d'opérer qui peut être ainsi résumée ; L'acide fluosilicique modérément chauffé dans une capsule de platine, est saturé par du carbonate de lithium ajouté par

1. J. J. Berzélius, *Pogg. ann.*, t. 1, p. 191, 1824.

2. J. C. G. Marignac, *ann. Mines*, t. 15, p. 241, 1859.

3. Stolba, *J. prakt chem.*, t. 91, p. 456, 1864.

petites portions. Cette opération est suivie d'une évaporation à siccité à douce température. Le sel est repris par l'eau, afin de faire une digestion, la silice formée est séparée ensuite par filtration. Le filtrat est additionné d'une petite quantité d'acide fluosilicique puis évaporé de nouveau. Une deuxième digestion est faite, suivie d'une filtration, et la solution ainsi obtenue est concentrée jusqu'à ce que la majeure partie du sel se sépare sous forme de croûte cristalline. Le sel est alors séparé de la petite quantité d'eaux-mères par décantation.

La croûte cristalline ainsi séparée n'a pas un degré d'hydratation fixe, alors que le produit cristallisé est hydraté, et retient 2 molécules d'eau.

Les cristaux de fluosilicate de lithium appartiennent au système clinorhombique, et par exposition à l'air deviennent opaques par perte d'eau. A la température de 100° la déshydratation est complète. Ces mêmes auteurs ont reconnu au cours de leurs recherches, que les indications relatives à la décomposition et à la solubilité du sel données par Berzélius étaient inexactes. Ils signalent en effet que, sous l'action de la chaleur, et par calcination modérée avant la température du rouge, la décomposition du sel desséché donne du fluorure de silicium et du fluorure de lithium résiduel, et dans le cas où le fluosilicate n'est pas absolument anhydre, de l'acide hydrofluosilicique.

Les solubilités indiquées par ces deux auteurs sont les suivantes : d'après Marignac 73 parties de sel

dans 100 parties d'eau à 17°, ce qui correspond à une partie de sel pour 1,37 partie d'eau ; et d'après F. Stolba : 1 partie de sel pour 1,9 partie d'eau.

Leurs observations ne s'accordant pas avec les indications de Berzélius, ils pensèrent que le fluosilicate de lithium obtenu par ce savant, n'était pas un produit pur, et devait contenir du fluosilicate de potassium.

Stolba mentionne aussi la solubilité du fluosilicate de lithium dans l'alcool aqueux et ajoute que le sel se dissout dans l'alcool d'autant plus qu'il est plus aqueux :

0,4 part. de sel dans 100 part. d'alcool à 79 %
4 part. de sel dans 100 part. d'alcool à 46 %

Il constate en outre l'insolubilité du fluosilicate de lithium dans la benzine et dans l'éther.

En 1884, Truchot (1) prépare ce même sel par l'action du tétrafluorure de silicium dans une suspension aqueuse de fluorure de lithium en excès, en vue d'une étude thermochimique, sans donner toutefois de nouvelles indications sur ce fluosilicate.

Nous pouvons encore mentionner les travaux de Brooks (2) qui constate que les cristaux de ce sel n'ont pas de fluorescence aux rayons ultra-violet, que dans le vide ils ont une phosphorescence bleue. Enfin, Naumann (3), en 1904, signale l'insolubilité du

1. Truchot. *C. R.*, t. 98, p. 1330, 1884.

2. Brooks, *Chem. News*, t. 62, p. 239, 1890.

3. Naumann, *Ber.*, t. 37, p. 4610, 1904.

fluosilicate de lithium dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, la pyridine.

La documentation précédente fait apparaître l'imprécision tant en ce qui concerne la préparation du sel, la stabilité et la solubilité de l'hydrate, que la décomposition de ce composé sous l'influence de la chaleur. Nous nous sommes efforcés au cours de notre travail d'apporter quelques précisions sur ces différents points.

Préparation du fluosilicate de lithium.

Pour préparer le fluosilicate de lithium nous avons utilisé deux procédés différents :

- a) action de l'acide hydrofluosilicique sur le carbonate de lithium selon la méthode de Stolba ;
- b) double décomposition entre le fluosilicate de baryum et le sulfate de lithium.

Avant d'aborder le chapitre de la préparation du sel, nous avons jugé utile de donner le résultat de nos analyses sur les matières premières employées : acide hydrofluosilicique, carbonate de lithium.

ESSAIS DE PURETÉ DES MATIÈRES PREMIÈRES.

1^o *Acide hydrofluosilicique.*

La solution d'acide hydrofluosilicique utilisée est un produit vendu comme pur, par une firme industrielle. Elle titrait 10° B, ce qui correspond à une densité de 1,07 à 18°. Dans l'analyse qualitative faite sur ce produit, la recherche notamment de l'acide fluorhydrique libre par le chlorure de baryum, effectuée après précipitation de l'acide hydrofluosilicique

à l'état de fluosilicate de potassium, sur le filtrat est négative. Nous n'y avons constaté que des traces de fer. Nous avons essayé de doser ce métal par colorimétrie avec une solution de sulfocyanure d'ammonium, sur une prise d'essai de 10 cmc. correspondant à 10 gr. 74 de solution. Par comparaison avec une échelle colorimétrique, nous avons trouvé que la proportion de fer était de l'ordre de 0 mgr. 14, soit 0,0013 de fer pour cent.

L'acide fluosilicique a été dosé gravimétriquement. Sur une prise d'essai (a) nous avons précipité l'acide fluosilicique à l'état de fluosilicate de baryum par une solution de chlorure de baryum, et le mélange a été additionné d'un égal volume d'alcool à 95° afin d'insolubiliser totalement le sel ainsi formé. Une deuxième prise d'essai (b) a été traitée par une solution de chlorure de potassium et l'acide fluosilicique a été précipité à l'état de fluosilicate de potassium en milieu alcoolique comme précédemment. Le précipité dans le cas des deux dosages a été lavé avec de l'eau distillée additionnée de son volume d'alcool, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction de l'ion chlore. Après dessiccation à l'étuve, ces précipités recueillis sur filtres préalablement tarés, ont été pesés à poids constant. Nous avons obtenu les résultats suivants :

(a)	Gr.	(b)	Gr.
Prise d'essai	10,676	Prise d'essai	10,6995
F ⁶ SiBa obtenu	1,9215	F ⁶ SiK ² obtenu	1,5065
Soit en F ⁶ SiH ²	0,991	Soit en F ⁶ SiH ²	0,986
F ⁶ SiH ² %	9,2	F ⁶ SiH ² %	9,2

La teneur en acide fluosilicique de la solution analysée correspond sensiblement à celle indiquée par F. Stolba ($D = 1,74 - 9\%$ à $17^{\circ}5$) dans le tableau des densités des solutions d'acide fluosilicique à $17^{\circ}5$ établi par cet auteur.

2° Carbonate de lithium.

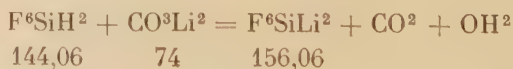
Le carbonate de lithium utilisé a été également examiné. Nous n'avons pu y caractériser qualitativement aucune impureté. Le dosage de lithium effectué à l'état de sulfate de lithium, SO^4Li^2 , a donné les indications suivantes :

	I	II	Calculé pour CO^3Li^2
Prises d'essai	0,2885	0,163	—
SO^4Li^2 obtenu	0,4275	0,242	
Lithium %	18,85	18,89	18,91

Le carbonate de lithium analysé peut donc être considéré comme rigoureusement pur.

A. — Mode de préparation à partir de l'acide fluosilicique et du carbonate de lithium.

Le fluosilicate de lithium a toujours été obtenu jusqu'ici, ainsi que nous l'avons dit dans notre historique, par action directe de l'acide fluosilicique sur le carbonate de lithium. C'est ce procédé que nous étudierons tout d'abord. L'équation représentative de la réaction peut être écrite ainsi :



On en déduit que les quantités à mettre en œuvre sont respectivement de 144 gr. d'acide fluosilicique (correspondant sensiblement à 1.560 gr. de solution commerciale) pour 74 gr. de carbonate de lithium.

Les expériences suivantes ont été faites en opérant sur le tiers de cette quantité, soit un tiers de molécule-gramme.

Dans nos premiers essais nous avons constaté que la saturation à froid de l'acide fluosilicique par du carbonate de lithium s'opérait assez lentement, mais la solution obtenue n'était pas limpide, et ne tardait à se prendre en un véritable gel après quelques heures de séjour à la température ordinaire, vraisemblablement par suite d'une légère décomposition du fluosilicate formé, par l'acide carbonique restant en solution avec formation de silice gélatineuse.

L'attaque du carbonate par l'acide fluosilicique à la température ordinaire ne donnant de résultats intéressants, nous avons répété tout d'abord le mode opératoire indiqué par Stolba reposant sur le même principe, la décomposition du carbonate de lithium, étant effectuée à douce chaleur.

Expérience I

Vingt-quatre grammes de carbonate de lithium (soit $1/3$ de molécule gramme) sont ajoutés par petites portions à 50 gr. d'acide fluosilicique (soit 543 gr. 5 de l'acide à 9,2 %) chauffés au bain-marie à 40° environ, dans une capsule de platine. Suivant

les indications de Stolba, un excès d'acide de 5 % en plus de la quantité théoriquement nécessaire a été employé, afin de maintenir le sel formé au cours de cette saturation en milieu acide.

Après une première évaporation à siccité, le sel est repris par 500 cmc. d'eau et la petite quantité de silice formée est éliminée par filtration. Nous avons séparé ainsi 1 gr. 58 de résidu insoluble. Le filtrat est additionné d'environ 20 cmc. de la solution d'acide fluosilicique et évaporé à nouveau à sec. On reprend alors le produit résiduel par l'eau, et après filtration on sépare un nouveau résidu de 0 gr. 025. La solution filtrée est concentrée vers 40° au bain-marie jusqu'à formation d'une abondante croûte cristalline.

Après essorage au Buchner on a séparé 42 gr. 7 de sel et 20 gr. d'eaux-mères. Celles-ci après évaporation dans le vide phosphorique ont donné 6 gr. 50 de produit sec.

Les résultats des analyses effectuées sur les produits obtenus et sur les résidus séparés au cours de la préparation sont exposés ci-après :

1° ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS.

a) *Sel préparé à l'état de croûte cristalline.* — Nous avons successivement dosé l'eau, par la perte de poids consécutive à la dessiccation du sel, et ensuite l'acide fluosilicique et le lithium par les procédés décrits dans le chapitre précédent.

Dosage de l'eau.

	I	II	Calculé pour $F^eSiLi^2H^2O$
Prises d'essai	0,7395	0,6355	—
Perte de poids observée.	0,029	0,0215	
Perte de poids %	3,92	3,38	18,75

Le sel préparé au cours de la préparation à chaud renferme une proportion d'eau voisine seulement de 3 à 4 %.

Dosage de l'acide fluosilicique et du lithium.

Le dosage de l'acide fluosilicique et celui du lithium ont été effectués sur des prises d'essai desséchées à poids constant dans le vide phosphorique.

Dosage de l'acide fluosilicique.

	I	II	Calculé pour F^eSiLi^2
Prises d'essai	0,285	0,3755	—
F^eSiH^2 trouvé	0,2625	0,3475	
F^eSiH^2 %	92,10	92,58	92,30
Soit Fluor %	72,90	73,25	73,04

Dosage du lithium.

	I	II	Calculé pour F^eSiLi^2
Prises d'essai	0,5025	0,4350	—
SO^4Li^2 obtenu	0,352	0,3055	
Lithium %	8,91	8,92	8,97

Ces déterminations établissent nettement que le fluosilicate de lithium obtenu à l'état de croûte cristalline est un sel pur n'ayant subi aucune hydrolyse et retenant seulement 3 à 4 % d'eau, par conséquent en grande partie déshydraté.

b) *Sel provenant de l'évaporation à sec des eaux-mères dans le vide phosphorique.* — Nous avons dosé également dans ce produit l'acide fluosilicique et le lithium.

Dosage du lithium.

		Calculé pour F^6SiLi^2
Prise d'essai	0,3135	—
SO^4Li^2 obtenu	0,216	
Lithum %.....	8,77	8,97

Dosage de l'acide fluosilicique.

		Calculé pour F^6SiLi^2
Prise d'essai.....	0,3435	—
F^6SiH^2 trouvé	0,3164	
F^6SiH^2 %.....	92,11	92,3
Fluor %	72,9	73,04

Le produit de cette évaporation à sec des eaux-mères est donc constitué par du fluosilicate de lithium pur.

Nous avons constaté, en outre, la dissolution complète, sans résidu, de ces deux produits dans l'eau.

2^o ANALYSE DES RÉSIDUS.

Le résidu provenant de la première reprise du sel par l'eau a été analysé : nous y avons dosé successivement la silice par action de l'acide fluorhydrique et sur le résidu de cette attaque nous avons effectué un dosage de lithium.

Sur une seconde prise d'essai, nous avons dosé la proportion de fluosilicate de lithium retenue par ce résidu.

Les résultats trouvés sont les suivants :

	I	Calculé pour	
		F ⁶ SiLi ²	FLi
Prise d'essai	0,141		
Résidu obtenu après action HF	0,0455		
Soit SiO ² %	67,73		
SO ⁴ Li ² obtenu	0,058		
Li%	16,22	8,97	26,92
II			
Prise d'essai	0,155		
F ⁶ SiLi ² trouvé	0,027		
Soit %	17,4		

Le second résidu séparé (0,025) est constitué par de la silice.

Le procédé de préparation indiqué par Stolba permet donc d'obtenir du fluosilicate de lithium pur exempt de fluorure avec un excellent rendement. L'état d'hydratation du sel est assez mal défini.

Expérience II.

Dans une nouvelle expérience, basée sur le même principe que celui de la méthode précédente (saturation de l'acide fluosilicique par du carbonate de lithium), nous avons cherché à éliminer le plus rapidement possible le gaz carbonique formé au cours de la saturation, dans le but d'obtenir une solution finale claire, celle-ci devant être soumise ensuite à la cristallisation.

Le gaz carbonique est chassé au fur et à mesure de sa formation par un barbotage d'air assez rapide dans

la solution. Ensuite, la solution obtenue est mise à cristalliser sous vide en présence d'acide sulfurique. Nous avons utilisé pour la réalisation de cette expérience l'appareil représenté par le schéma suivant :

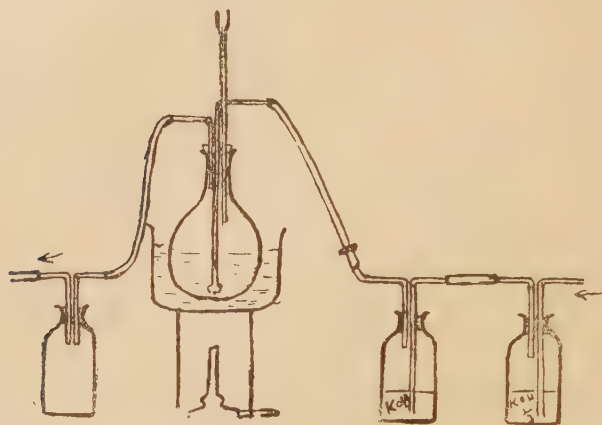


Fig. 3.

Cet appareil se compose de deux flacons laveurs contenant de la lessive de potasse, reliés à un ballon placé sur un bain-marie où l'on réalise la saturation. D'autre part ce ballon est en communication avec une trompe à eau assurant le passage dans l'appareil d'un courant d'air privé de gaz carbonique par la potasse.

Les matières premières ont été employées en quantités équivalentes, correspondant pour chaque produit à un tiers de molécule-gramme, à savoir : 24 gr. 6 de carbonate de lithium, et 48 gr. d'acide fluosilicique (correspondant à 521 gr. 7 de la solution employée). L'acide fluosilicique est introduit dans le ballon qui

sert à la saturation, puis porté au bain-marie à la température voisine de 40°. L'addition de carbonate de lithium et le barbotage d'air sont réalisés alternativement. De temps en temps on agite le ballon.

En fin d'opération, on obtient une solution qui n'est pas limpide et un petit résidu qui a été séparé par décantation.

Solution 488 gr. $\left\{ \begin{array}{l} \text{résidu humide 1 gr.} \\ \text{résidu sec 0 gr. 45} \end{array} \right\} 0,35 \text{ SiO}_2, \text{ soit } 78,2 \%$

La solution opalescente a été filtrée sur Buchner et on a séparé à nouveau.

Filtrat clair 469,5 $\left\{ \begin{array}{l} \text{résidu humide 9 gr. 2} \\ \text{résidu sec 1 gr. 90} \end{array} \right\} 1 \text{ gr. 50 SiO}_2, \text{ soit } 81,5 \%$

La concentration du filtrat ainsi obtenu a été réalisée en effectuant une distillation sous vide, l'opération ayant été faite au bain-marie à la température moyenne de 33°. Finalement après réduction au 1/3 environ, la solution a été mise à cristalliser sous vide en présence d'acide sulfurique. Le sel se dépose lentement. Au bout de quelques jours les cristaux recueillis sont jetés sur Buchner, et après essorage nous avons obtenu :

$\left. \begin{array}{l} \text{Cristaux humides 51 gr. 7} \\ \text{Cristaux secs 42 gr.} \end{array} \right\} \text{eaux-mères 22 gr.}$

le fluosilicate de lithium ainsi préparé se présente sous forme de beaux cristaux brillants bien formés et incolores, facilement solubles dans l'eau en donnant une solution saturée limpide à la température ordinaire.

La concentration lente des solutions de ce sel sous une cloche en présence d'acide sulfurique, conduit à la formation de gros cristaux isolés qui se nourrissent au sein du liquide.

A l'air, on constate que les cristaux perdent de l'eau assez rapidement et s'opacifient.

Si le sel cristallisé est broyé entre du papier filtre, il perd facilement quelques % d'eau de cristallisation. Ce fait a été mentionné également par Stolba.

Ce produit se déshydratant sans fondre, il ne nous a pas été possible d'en déterminer le point de fusion.

ANALYSE

La composition du sel ainsi préparé a été établie par dosage : 1^o de l'eau de cristallisation après dessiccation complète dans le vide phosphorique ; 2^o de l'acide fluosilicique et du lithium par les procédés déjà indiqués sur des échantillons préalablement desséchés.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Dosage de l'eau de cristallisation.

	I	II	Calculé pour $F^6SiLi^2 \cdot 2H^2O$
	Gr.	Gr.	
Prises d'essai	0,6205	0,435	
Perte de poids observée.	0,1160	0,0815	
Perte de poids %	18,72	18,80	18,75

Les pertes de poids observées correspondent sensiblement à la teneur en eau théorique du sel à deux molécules d'eau.

Dosage de l'acide fluosilicique.

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiLi ²
	Gr.	Gr.	—
Prises d'essai desséchées	0,3415	0,283	
F ⁶ SiH ² trouvé	0,3140	0,262	
F ⁶ SiH ² %	91,94	92,50	92,30
Fluor %	72,78	73,10	73,04

Dosage du lithium.

			Calculé pour F ⁶ SiLi ²
		Gr.	—
Prises d'essai desséchées	0,5025	0,324	
SO ⁴ Li ² trouvé	0,3525	0,2270	
Lithium %	8,92	8,91	8,97

Ces déterminations établissent que le fluosilicate de lithium obtenu est pur, et que les cristaux recueillis par cristallisation de la solution à la température ordinaire renferment deux molécules d'eau.

**B. — Méthode de double décomposition
entre le fluosilicate de baryum
et le sulfate de lithium.**

Afin d'obtenir directement une solution limpide de fluosilicate de lithium, en même temps qu'un procédé plus rapide que ceux décrits ci-dessus, nous avons cherché à préparer ce sel par double décomposition à température aussi peu élevée que possible.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté que le sulfate de lithium en solution aqueuse réagissait sur le fluosilicate de baryum à la température du bain-marie. En fin d'opération, le filtrat évaporé à

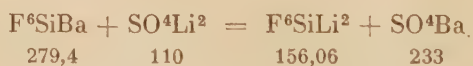
douce chaleur laissait déposer un sel qui après analyse s'est révélé comme étant du fluosilicate de lithium pur. A cet effet, nous avons préparé les produits nécessaires à la réalisation de cette double décomposition.

Fluosilicate de baryum — Le fluosilicate de baryum a été préparé par addition de chlorure de baryum à de l'acide fluosilicique employé en léger excès, au bain-marie vers 40°. Le précipité de fluosilicate de baryum a été lavé par décantation jusqu'à élimination complète de l'ion chlore dans le filtrat et jeté ensuite sur filtre, essoré et séché finalement à l'étuve. Le fluosilicate de baryum ainsi obtenu, se présente sous forme d'une poudre blanche micro-cristalline.

Sulfate de lithium. — Le sulfate de lithium résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de lithium.

DESCRIPTION DE LA PRÉPARATION.

La double décomposition entre le fluosilicate de baryum et le sulfate de lithium est faite au bain-marie à une température voisine de 40°. L'équation susceptible de représenter cette réaction peut être écrite ainsi :



Nous avons opéré de la façon suivante : 27 gr. 5 de sulfate de lithium (soit 1/4 de molécule-gr.) sont dissous dans 250 gr. d'eau distillée. La solution obtenue est portée au bain-marie à la température indiquée

plus haut et on ajoute ensuite 73 gr. 34 de fluosilicate de baryum par petites portions (un excès de 5 % ayant été employé dans le but d'obtenir finalement une solution exempte de sulfate). On fait ainsi une digestion du sel de baryum dans la solution de sulfate de lithium.

Le mélange est agité constamment afin de faciliter la réaction. Au bout de deux heures elle est terminée, ce que l'on constate aisément par l'absence de sulfate dans le liquide surnageant.

On obtient après décantation et essorage une solution limpide et un résidu insoluble.

Solution obtenue.... 216 gr.

Résidu humide 87 gr.

Résidu sec	63 gr. 3	{	SO ⁴ Ba	92 %
			F ⁶ SiBa.....	5,5 %
			F ⁶ SiLi ² et SiO ²	2,5 %

La solution du sel est légèrement acide et exempte de sulfate et de baryum.

Elle a été concentrée par distillation sous vide à la température de 33° dans des conditions identiques à celles décrites dans l'expérience précédente (expérience II) et mise à cristalliser dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Nous avons effectué deux cristallisations successives et les eaux-mères ont été évaporées ensuite dans le vide, au-dessus de l'anhydride phosphorique.

Au cours de la première cristallisation nous avons séparé :

Cristaux humides . . 23 gr. 75 correspondant à 20 gr. de sel sec
Eaux-mères 50 gr. 7

Dans la deuxième cristallisation :

Cristaux humides . . 13 gr. 35 correspondant à 11 gr. 2 de sel sec
Eaux-mères 18 gr. 2

Après évaporation dans le vide sur l'anhydride phosphorique les eaux-mères ont donné un résidu sec de 6 gr. 3.

ANALYSES.

Dans l'analyse des produits ainsi séparés les prises d'essai ont été désignées de la façon suivante :

- a) représentant l'échantillon provenant du sel obtenu dans la première cristallisation ;
- b) celui de la seconde cristallisation ;
- c) le produit résiduel obtenu après évaporation des eaux-mères.

1^o Dosage de l'eau.

	<u>a</u>	<u>b</u>	Calculé pour $F^6SiLi^2 2H^2O$
Prises d'essai	1,115	1,3925	
Perte de poids	0,2105	0,2635	
Perte de poids %	18,84	18,90	18,75

2^o Dosage de l'acide fluosilicique.

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	Calculé pour F^6SiLi^2
Prises d'essai	0,2375	0,361	0,382	
F^6SiH^2 trouvé	0,2189	0,2305	0,352	
F^6SiH^2 %	92,20	92,50	92,15	92,30
Fluor %	73,0	73,22	72,90	73,04

3^o Dosage du lithium.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Calculé pour F ^o SiLi ²
Prises d'essai	0,438	0,5045	0,3205	
SO ⁴ Li ² obtenu	0,306	0,3545	0,2215	
Lithium %	8,89	8,93	8,79	8,97

Ces indications établissent que le fluosilicate de lithium isolé des diverses fractions de la solution obtenue dans cette double décomposition est un produit pur.

Le fluosilicate de lithium préparé jusqu'ici à partir de l'acide fluosilicique et du carbonate de lithium peut donc être obtenu aussi par double décomposition à partir du sulfate de lithium et du fluosilicate de baryum. Le sel ainsi formé à la température ordinaire cristallise également avec deux molécules d'eau et se présente dans un grand état de pureté. L'avantage de ce procédé réside dans ce fait qu'il conduit d'emblée à des solutions aqueuses plus concentrées en fluosilicate de lithium, et qu'il est d'une exécution beaucoup plus rapide.

PROPRIÉTÉS DU FLUOSILICATE DE LITHIUM

I. — Solubilité.

La solubilité du fluosilicate de lithium dans l'eau distillée et dans quelques dissolvants organiques nous a donné les renseignements suivants :

a) *Solubilité dans l'eau.*

La technique suivie est identique à celle décrite antérieurement au sujet du fluosilicate de sodium (page 25). Nous avons utilisé également de l'eau distillée bouillie et privée ainsi de gaz dissous.

En raison du peu de stabilité des solutions saturées de ce sel (l'hydrolyse lente, qu'on remarque déjà à froid dans les solutions saturées, augmente en effet sous l'action de la chaleur), nous n'avons pu déterminer ainsi que quelques points.

TEMPÉRATURES.

	$F^6SiLi_2 2H_2O$ dans 100 gr. de solution	F^6SiLi_2 anhydre dans 100 gr. de solution
0°.....	39,23	31,88 soit 1 p. de sel-2,1 p. d'eau
18°.....	42,80	34,57 soit 1 p. de sel-1,9 p. d'eau
28°.....	43,44	35,3 soit 1 p. de sel-1,8 p. d'eau

Le chiffre de solubilité indiqué par Stolba se trouve ainsi confirmé : 1 partie de F^6SiLi^2 se dissout dans 1,9 partie d'eau à 18°.

b) *Solubilité dans les liquides organiques.*

Nous avons essayé les mêmes dissolvants que pour le fluosilicate de sodium, à savoir : la benzine, l'éther anhydre, l'acétone anhydre, le chloroforme, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, et le sulfure de carbone, l'alcool méthylique anhydre, l'alcool éthylique absolu et enfin l'alcool à 95°.

Des essais qualitatifs ont permis d'établir que la solubilité du sel anhydre était pratiquement nulle dans ces dissolvants organiques, et enfin la glycérine à 20° ne dissout que 0,43 % de fluosilicate de lithium.

II. — Etude de la déshydratation du fluosilicate de lithium cristallisé à 2 (OH²).

Les expériences poursuivies ont eu pour objet de préciser certains points concernant la déshydratation du sel.

A cet effet, partant du dihydrate qui est le sel obtenu par cristallisation et essorage rapide à l'air à la température ordinaire, nous avons étudié la stabilité de ce composé dans les conditions suivantes :

- a) à l'air ;
- b) dans le vide sulfurique et phosphorique ;
- c) en présence de l'acide sulfurique à différentes concentrations, à la pression et à la température ordinaires.

a) *Déshydratation à l'air.*

Le fluosilicate de lithium dihydraté perdant de l'eau par exposition à l'air, nous avons étudié cette déshydratation et les résultats de nos observations sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

Prises d'essai :

I = 0 gr. 797

II = 1 gr. 320

Soit 0 gr. 647 de sel anhydre.

Soit 1 gr. 072 de sel anhydre.

Durée de la déshydra- tation	Perte de poids observée		Perte de poids %		Nombre de molécules d'eau enlevées pour 1 mol. de sel anhydre	
	I	II	I	II	I	II
	—	—	—	—	—	—
2 jours	0,050	0,0810	6,27	6,13	0,06	0,06
4 —	0,0895	0,1615	11,22	12,23	1,19	1,29
6 —	0,1185	0,2030	14,86	15,37	1,59	1,63
15 —	0,1435	0,2405	18,00	18,21	1,92	1,94
20 —	0,148	0,2450	18,56	18,56	1,98	1,97
25 —	0,149	0,2465	18,69	18,67	2,00	1,99
28 —	0,1495	0,2470	18,75	18,71	2,08	1,99
30 —	0,1495	0,2470	18,75	18,71	2,08	1,99
35 —	0,1495	0,2470	18,75	18,71	2,08	1,99

La perte de poids trouvée après vingt-huit à trente jours d'exposition à l'air à la température moyenne de 20° (pour un degré hygrométrique de l'atmosphère variant de 7 à 9 mm. de Hg) correspond sensiblement à celle de 2 molécules d'eau représentant théoriquement 18,74 % du poids du produit initial.

Les échantillons provenant de cette expérience ont été portés ensuite à l'étuve, à la température de 100°. Après douze heures de séjour, il n'y a eu aucune variation de poids. Le sel obtenu est donc le sel anhydre. Le fluosilicate de lithium anhydre se dissout bien moins rapidement que le sel cristallisé.

Lorsque le sel hydraté est conservé dans un flacon bouché et paraffiné, on observe au bout d'un certain

temps, que les cristaux ont tendance à s'agglomérer et perdent de leur transparence, tandis qu'on note une distillation de petites gouttelettes d'eau sur les parois supérieures du flacon. D'autre part, si le fluosilicate de lithium cristallisé est maintenu dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, il absorbe de l'eau et se liquéfie finalement.

De ces expériences, il ressort que le fluosilicate de lithium dihydraté est un sel qui n'est pas stable, et de conservation difficile. Il perd facilement son eau de cristallisation à l'air pour donner finalement le sel anhydre.

*b) Déshydratation dans le vide sulfurique
et phosphorique.*

Dans ces expériences, nous avons noté que la température du laboratoire a été voisine le plus souvent de 18°.

1° VIDE SULFURIQUE. — Les prises d'essai sont introduites dans des boîtes à tare, qui sont ensuite placées dans un dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique titrant 96 % SO_4H_2 . On effectue le vide au moyen d'une pompe de Gaiffe à double effet. On pèse ces prises d'essai à des intervalles de temps réguliers.

Les pertes de poids notées sont données ci-après :

TABLEAU.

Prises d'essai :

I = 1 gr. 105

II = 0 gr. 797

Durée de la déshydratation	Perte de poids % observée	
	I	II
1 jour	18,4	18,6
3 jours	18,6	18,6
5 jours	18,6	18,7

Le terme de la déshydratation dans le vide sulfurique apparaît comme constitué par le sel anhydre, $F^6 Si Li^2$ correspondant théoriquement à une perte de poids de 18,74 % et il est atteint en vingt-quatre heures.

2° VIDE PHOSPHORIQUE. — Nous avons recommencé le même essai en utilisant l'anhydride phosphorique au lieu d'acide sulfurique, et nous avons obtenu ainsi au bout d'un temps sensiblement égal au précédent, un résultat identique.

*c) Essai de conservation du sel dihydraté
sur l'acide sulfurique à différentes concentrations.*

Des essais préliminaires effectués avec des solutions d'acide sulfurique de concentration différente, nous ont permis de fixer approximativement les limites de stabilité du fluosilicate de lithium dihydraté à la pression ordinaire et à la température moyenne de 15° entre 20 et 30 % de SO^4H^2 .

Nous avons donc préparé des solutions d'acide sulfurique de titres assez voisins et dont les tensions

de vapeur à 15° varient de 10 mm. 3 à 11 mm. 5 de mercure.

Dans chacune des expériences suivantes, la prise d'essai est introduite dans un dessiccateur renfermant un acide sulfurique de concentration connue, puis est pesée de temps à autre jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

EXPÉRIENCE I.

Prise d'essai : 0 gr. 9435.

Durée de l'expérience	Tension de vapeur en m/m de Hg à 15° (10 $\frac{m}{m}$ 3)
	Variation de poids %
2 jours	+ 1,5
5 —	— 0,3
8 —	— 3,9
16 —	— 9,9
25 —	— 11,7
30 —	— 11,7
45 —	— 11,8
3 mois	— 12,8
4 mois	— 12,8

EXPÉRIENCE II.

Prise d'essai : 1 gr. 4435.

Temps	Tension de vapeur en $\frac{m}{m}$ de Hg à 15° (10 $\frac{m}{m}$ 9)
	Variation de poids %
2 jours	— 0,12
5 —	— 0,40
8 —	— 0,96
16 —	— 1,67
25 —	— 2,18
30 —	— 2,6
2 mois	— 5,35
3 mois	— 5,4

EXPÉRIENCE III.

Prise d'essai : 1 gr. 349.

SO ⁴ H ² à 25,81 %		Tension de vapeur à 15° (11 $\frac{mm}{m}$ 1)
Temps		Variation de poids
2 jours		+ 0,20
5 —		+ 0,25
8 —		+ 0,36
16 —		+ 0,53
25 —		+ 1,00
30 —		+ 1,07
35 —		+ 1,10

EXPÉRIENCE IV.

Prise d'essai : 0 gr. 8495.

SO ⁴ H ² à 23,95 %		à 15° (11 $\frac{mm}{m}$ 5)
Temps		Variation de poids
2 jours		+ 4,3
5 —		+ 9,3
8 —		+ 14,7
16 —		+ 28
25 —		+ 36
30 —		+ 41,10

Il résulte de ces essais que le fluosilicate de lithium dihydraté conserverait son état d'hydratation dans des milieux dont la tension de vapeur d'eau serait au moins égale à 11 mm. de mercure. L'état hygrométrique de l'atmosphère étant le plus souvent compris entre 6 et 9 mm. de mercure, il en résulte que le sel dihydraté est efflorescent à l'air et donne finalement le sel anhydre, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. Ce dernier apparaît comme étant la vraie forme de conservation du fluosilicate de lithium.

III. — Décomposition du fluosilicate de lithium sous l'action de la chaleur.

Nos expériences sur ce sel ont été poursuivies d'une façon comparable à celles décrites précédemment à propos de la décomposition du fluosilicate de sodium par la chaleur.

Elles comportent également deux groupes d'essais effectués :

- a) dans un courant d'air sec ;
- b) dans le vide.

A. *Décomposition du fluosilicate de lithium dans un courant d'air sec.*

Nous avons utilisé dans nos essais un sel parfaitement sec.

Dans une première expérience une prise d'essai de 0 gr. 503 de sel anhydre a été chauffée dans un courant d'air sec dans un tube à décomposition, selon un mode opératoire déjà décrit.

La température initiale de décomposition du sel a été trouvée voisine de 340°. Après un chauffage de

quatre heures à 400°, le produit n'a pas varié d'aspect. La perte de poids enregistrée a été de 65,80 %. Chauffé à nouveau à la même température pendant deux heures, le produit accuse une perte de 66,30 % qui n'augmente plus dans la suite, soit par une nouvelle chauffe à cette température, soit par une élévation de celle-ci jusqu'à 600°.

Une deuxième expérience effectuée à 400-410° en opérant sur une nouvelle prise d'essai de 0 gr. 4465 nous a conduit à des résultats identiques, la perte de poids trouvée étant de 66,40 %.

Les résultats de ces essais peuvent être résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

Prises d'essai :

I = 0 gr. 503

II = 0 gr. 4465

Temps	Tempé- ratures	Perte de poids observée		Perte %		Calculé pour F ^e SiLi ²
		I	II	I	II	
6 heures	400°	0,3335	0,2965	66,30	66,40	—
6 heures	500°	0,3335	0,2965	66,30	66,40	—
4 heures	600°	0,3335	0,2965	66,30	66,40	66,67

Le dosage du lithium effectué sur les résidus de ces deux expériences, nous a donné les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour FLi
Prises d'essai.....	0,1395	0,1445	—
SO ⁴ Li ² obtenu	0,292	0,3035	—
Lithium %	26,60	26,71	26,92

Les produits de ces calcinations sulfuriques sont

solubles sans résidu dans l'eau, ce qui exclue la présence de la silice dans les résidus analysés, qui sont donc constitués par du fluorure de lithium pur.

Il résulte de ces expériences, que le fluosilicate de lithium se décompose très facilement et intégralement dans un courant d'air sec, avec formation de fluorure de silicium et de fluorure de lithium dès la température de 400°.

b) *Décomposition dans le vide.*

Un échantillon de sel convenablement desséché a été chauffé dans le vide à des températures progressivement croissantes, l'appareillage et le mode opératoire suivi dans la réalisation de cette expérience étant identiques à ceux décrits antérieurement (p. 33).

Après une dessiccation de 6 jours dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, l'échantillon du sel mis en expérience est porté à 150°. A partir de cette température le chauffage a été élevé progressivement de 50° toutes les trente minutes.

A une température voisine de 245° on constate l'apparition d'une légère pression dans l'appareil qui va en s'accroissant assez rapidement et atteint 30 mm. à 300-310°. L'extraction du gaz a été alors effectuée en maintenant cette température. Finalement le vide est atteint et une élévation de température à 400° ne détermine aucun nouveau dégagement gazeux.

Après refroidissement on fait rentrer de l'air sec dans l'appareil, et on extrait la nacelle qui renferme un produit blanc non fondu qui a été analysé.

Les résultats notés au cours de cet essai sont exprimés ci-après :

	Gr.	Calculé pour F^eSiLi^2
Prise d'essai	0,4445	—
Poids après expérience	0,1515	
Perte de poids %	66,00	66,67
Volume de SiF^4 recueilli....	63 cc. 2	63 cc. 94

Le dosage du lithium sur le résidu donne les indications suivantes :

	Gr.	Calculé pour FLi
Prise d'essai	0,151	—
SO^4Li^2 obtenu	0,317	
Lithium %	26,71	26,92

Le produit de la calcination sulfurique est entièrement soluble dans l'eau, le résidu de cette pyrolyse étant ainsi constitué par du fluorure de lithium.

La décomposition du fluosilicate de lithium s'effectue donc dans le vide à une température inférieure à celle observée dans l'air sec, à savoir 245° au lieu de 340° , selon un processus tout à fait semblable.

En résumé, dans nos recherches sur le fluosilicate de lithium nous avons :

- 1^o signalé un nouveau mode de préparation du sel par double décomposition entre le fluosilicate de baryum et le sulfate de lithium ;
- 2^o précisé les conditions de stabilité du sel dihydraté.
- 3^o noté la décomposition totale du sel sous l'action de la chaleur dans l'air sec et dans le vide.

CHAPITRE V

FLUOSILICATE DE RUBIDIUM

Historique.

Le fluosilicate de rubidium fut mentionné par R. Bunsen (1) en 1861, qui le prépara au cours de l'étude des sels de rubidium, par addition d'acide fluosilicique à une solution d'un sel de rubidium. Mais la publication de ce savant ne donne pas de détails sur le mode opératoire.

L'étude en fut reprise plus tard en 1867 par F. Stolba (2), qui préconisa un nouveau procédé de préparation. Cet auteur opérait par double décomposition à chaud, entre l'alun de rubidium et le fluosilicate de cuivre. Le liquide surnageant encore tiède est séparé et le précipité ainsi obtenu, lavé par décantations successives jusqu'à absence de la réaction du cuivre dans les eaux de lavage.

Ce savant signale en outre que le fluosilicate de

1. R. Bunsen, *Liebig's ann.*, t. 119, p. 107. 1861; t. 122, p. 347. 1862.

2. F. Stolba, *J. prak. Chem.*, t. 102, p. 2. 1867.

rubidium est plus facilement soluble dans l'eau que le fluosilicate de potassium.

A 20° une partie de $\text{F}^6\text{Si Rb}^2$ se dissout dans 614 à 625 parties d'eau.

A la température d'ébullition de la solution, cette solubilité serait 9 fois plus grande.

Une solubilité plus grande de ce sel en milieu chlorhydrique a été constatée également par Stolba.

Certains auteurs, notamment Goszner (1), ont mentionné deux formes cristallines du sel : la forme octaédrique provenant de la cristallisation d'une solution saturée à chaud, et une forme hexagonale qui serait obtenue par évaporation d'une solution à une température voisine de 16 degrés. La lecture de cet historique montre que ce sel a été peu étudié. Nos recherches sur le fluosilicate de rubidium ont été poursuivies d'une façon parallèle à celles relatives au fluosilicate de lithium.

1. Goszner, *Zeit. Kryst.*, t. 38, p. 147. 1904.

Préparation.

Deux procédés de préparation du fluosilicate de rubidium ont été signalés, ainsi que nous l'avons mentionné dans notre historique :

- 1° L'action de l'acide fluosilicique sur un sel de rubidium ;
- 2° Double décomposition entre l'alun de rubidium et une solution de fluosilicate de cuivre.

Etant donné la faible solubilité du fluosilicate de rubidium, nous avons essayé de préparer ce sel par double décomposition entre le fluosilicate de lithium qui est très soluble dans l'eau et le chlorure de rubidium.

L'équation représentative de cette réaction étant la suivante :



on en déduit qu'il faut utiliser 156 gr. de fluosilicate de lithium pour 242 gr. de chlorure de rubidium.

La préparation de ce sel a été effectuée sur 1/6 de molécule.

Le mode opératoire suivi est décrit ci-après. On fait dissoudre d'une part dans une capsule 20 gr. 16 (soit 1/6 de mol.) de chlorure de rubidium dans 80 gr. d'eau distillée. Cette solution est portée au bain-marie à la température de 45°. D'autre part on prépare également une solution de fluosilicate de lithium contenant 16 gr. de sel dihydraté (correspondant à 13 gr. de sel anhydre) dans 100 gr. d'eau, qui est ajoutée ensuite, peu à peu, à la solution de chlorure, de rubidium, tout en agitant le mélange. Il se forme un précipité qui se rassemble assez rapidement au fond du récipient. On décante le liquide clair surnageant, et le précipité obtenu est lavé par décantation jusqu'à absence de la réaction de l'ion Cl dans les eaux de lavage.

Après essorage et séchage à l'air, nous avons obtenu 23 gr. 2 de sel. Le produit ainsi préparé est constitué par une poudre blanche micro-cristalline, peu soluble dans l'eau.

ANALYSE.

La détermination des principaux éléments a été effectuée sur le sel séché à l'air.

Les dosages du rubidium et du fluor ont été faits par les procédés déjà décrits.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1^o Dosage du rubidium.

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiRb ²
Prises d'essai	0,371	0,3415	—
SO ⁴ Rb ² trouvé	0,3165	0,2915	,
Rubidium %	54,60	54,63	54,61

2^o Dosage de l'acide fluosilicique.

	I	II	Calculé pour F ⁶ SiRb ²
	—	—	—
Prises d'essai	0,256	0,351	
F ⁶ SiH ² trouvé	0,1179	0,1617	
F ⁶ SiH ² %	46,07	46,06	46,03
Fluor %	36,47	36,45	36,42

Ces analyses établissent que le sel obtenu répond à la formule du sel anhydre F⁶SiRb².

Solubilité.

La détermination de la solubilité du fluosilicate de rubidium a été faite dans l'eau et dans quelques dissolvants organiques.

a) *Solubilité dans l'eau.*

Ces essais ont été effectués avec de l'eau distillée bouillie et débarrassée ainsi de gaz carbonique, en suivant la technique décrite à propos du fluosilicate de sodium.

Le fluosilicate de rubidium ne s'hydrolysant pas sensiblement en solution aqueuse, les déterminations ont pu être faites entre 0° et 82°. Les résultats sont exprimés pour 100 gr. de solution en grammes de sel anhydre.

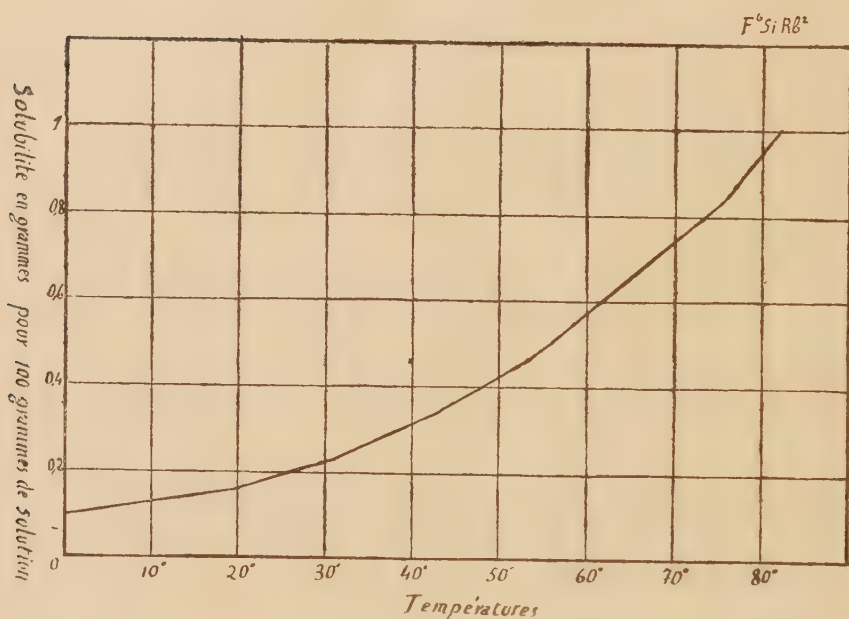
Les chiffres obtenus qui nous permettent de construire la courbe de solubilité, sont réunis dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU.

Températures	F ⁶ SiRb ² dans 100 gr. de solution
0°	0,10
20°	0,16
31°	0,23
43°	0,34
54°	0,47
64°	0,65
76°	0,84
82°	1,03

Il en résulte que la solubilité du fluosilicate de rubidium rapportée à une partie de sel est la suivante :

Températures		F^6SiRb_2	
0°.....	1 p. dans 999	p. d'eau	
20°.....	1 p. dans 624	p. d'eau	
43.....	1 p. dans 293,1	p. d'eau	
65°.....	1 p. dans 152,8	p. d'eau	
82°.....	1 p. dans 96	p. d'eau	



Le diagramme établi d'après ces données représente la courbe de solubilité du fluosilicate de rubidium dans l'eau. De l'examen du précédent tableau on constate que la solubilité du sel augmente lentement jusque vers 20°, température à partir de laquelle elle croît rapidement. Le graphique représentant la solu-

bilité du fluosilicate de rubidium dans l'eau est constitué par une courbe d'allure parabolique.

b) *Solubilité dans les dissolvants organiques.*

Le fluosilicate de rubidium est insoluble dans les dissolvants suivants à la température de 20° : l'éther anhydre, l'alcool éthylique absolu, l'alcool méthylique, l'acétone anhydre, le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone.

Décomposition du fluosilicate de rubidium sous l'action de la chaleur.

Les expériences de décomposition du fluosilicate de rubidium sous l'action de la chaleur, ont été poursuivies d'une façon parallèle à celles relatives aux sels précédents :

- a) Essai de décomposition dans un courant d'air sec.
- b) Essai de décomposition dans le vide.

a) *Décomposition dans un courant d'air sec.*

Le fluosilicate de rubidium se décomposant vers 725° avec entraînement partiel du produit formé par le courant d'air, il ne nous a pas été possible de poursuivre cette expérience.

a) *Décomposition dans le vide.*

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit antérieurement (page 32).

Expérience I.

Ayant constaté au cours d'une expérience préliminaire que le fluosilicate de rubidium se décompose avec volatilisation du produit résiduel, nous avons opéré de la façon suivante : la nacelle contenant la prise d'essai a été placée à l'intérieur d'un tube de platine fermé à une extrémité, que nous avons introduit ensuite dans le tube de quartz.

Après dessiccation préalable de l'appareil selon la technique antérieurement indiquée (page 34), l'échantillon de fluosilicate de rubidium mis en expérience, est chauffé dans le vide à des températures progressivement croissantes, ainsi qu'il a été déjà dit.

Nous avons noté l'apparition d'une légère pression à une température voisine de 720° . Elle est de l'ordre de 3 mm. vers 750° , température à laquelle nous avons effectué l'extraction du fluorure de silicium.

Lorsque le vide a été atteint de nouveau, la température a été élevée jusqu'à 800° sans déterminer de variation de pression dans l'appareil.

Après refroidissement, on fait rentrer de l'air sec et le tube de platine renfermant la nacelle est extrait du tube de quartz. Nous avons observé que le fluosilicate de rubidium, en se décomposant, s'était volatilisé totalement à l'intérieur du tube de platine, sous forme de petites paillettes blanches d'aspect homogène, faiblement hygroscopiques. Les résultats obtenus dans cet essai sont notés ci-dessous :

		Calculé pour F ⁶ SiRb ²
Prise d'essai	0,4725	—
Produit obtenu en fin d'ex- périence.....	0,420	
Perte de poids observée ..	0,0525	
Perte de poids %	11,1	33,23
Volume de F ⁴ Si obtenu ..	9,91	vol. théor. 33 ^{cc} 81

Analyse du produit obtenu en fin d'expérience.

1^o Dosage du Rb total.

		Calculé pour		
		F ⁶ SiRb ²	FRb	(F ⁶ SiRb ² , FRb)
Prise d'essai	0,180	—	—	—
SO ⁴ Rb ² obtenu ...	0,1705			
Rb %	60,65	54,60	81,80	61,42

2^o Dosage du F⁶SiH².

		Calculé pour	
		F ⁶ SiRb ²	(F ⁶ SiRb ² , FRb)
Prise d'essai	0,214	—	—
F ⁶ SiH ² trouvé.....	0,0728		
F ⁶ SiH ² %	34,01	36,42	34,49

Comme dans le cas du fluosilicate de potassium, la dissociation du sel de rubidium se limite dans le vide vers 750^o sensiblement au tiers de la quantité théorique.

. Expérience II

Afin de vérifier la stabilité du résidu obtenu dans l'expérience précédente, nous avons effectué un nouvel essai à des températures plus élevées.

A cet effet, un échantillon du sel soumis à la décomposition dans le vide, nous a permis tout

d'abord de confirmer nos premiers résultats. Après extraction complète du fluorure de silicium dégagé vers 750° , la température élevée successivement à 800° , 900° et 1.000° n'a déterminé aucun nouveau dégagement gazeux. Nous avons remarqué cependant vers 900° environ la formation d'un dépôt annulaire blanc dans la partie refroidie du tube de quartz. A l'ouverture de l'appareil on constate que la nacelle et le tube de platine ne renferment plus que des traces de matière, la majeure partie s'étant volatilisée et condensée dans le tube de quartz ainsi qu'il a été dit ci-dessus :

Les résultats notés dans cet essai sont les suivants :

		Calculé pour F^6SiRb^2
Prise d'essai	0,3035	
Produit recueilli en fin d'expérience.....	0,258	
Volume de F^6Si obtenu	$6^{cc}96$	vol. théor. $21^{cc}72$

Analyse du produit obtenu en fin d'expérience :

1^o Dosage du *Rb* total.

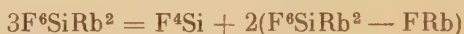
		Calculé pour		
		F^6SiRb^2	FRb	(F^6SiRb^2, FRb)
Prise d'essai....	0,130			
SO^4Rb^2 obtenu .	0,1215			
Rb %	59,84	54,60	81,80	61,42

2^o Dosage du F^6SiH^2 .

		Calculé pour	
		F^6SiRb^2	(F^6SiRb^2, FRb)
Prise d'essai.....	0,119		
F^6SiH^2 trouvé ...	0,0402		
F^6SiH^2 %	33,78	36,42	34,49

Les volumes de fluorure de silicium recueillis dans ces expériences représentent sensiblement le tiers du volume théorique que devrait dégager le fluosilicate de rubidium mis en expérience. La décomposition de ce sel se limite donc à une quantité correspondant au tiers du produit initial.

D'après les proportions de rubidium et d'acide fluosilicique trouvés, la dissociation du fluosilicate de rubidium pourrait être représentée par l'équation suivante :



qui met en évidence la formation d'un produit fluorfluosilicaté constitué vraisemblablement par une combinaison à molécule égale de fluorure et de fluosilicate de rubidium volatilisable dès 750° dans le vide, mais stable jusqu'à 1.000° au moins.

Ce mode de décomposition rappelle dans une certaine mesure celui déjà observé à propos de l'étude du fluosilicate de potassium.

En résumé, les recherches poursuivies sur le fluosilicate de rubidium nous ont permis :

- 1° de montrer la possibilité de préparer un sel pur par double décomposition entre le fluosilicate de lithium et le chlorure de rubidium ;
- 2° de déterminer sa solubilité dans l'eau ;
- 3° de constater que la décomposition de ce sel sous l'action de la chaleur dans le vide était une réaction limitée.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos recherches nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

I. — Les deux échantillons de fluosilicates de sodium et de baryum industriels examinés au début de notre travail présentent un assez grand degré de pureté, leur teneur en sel pur étant respectivement de 97,45 % pour le premier et de 98,6 % pour le second.

II. — Les fluosilicates de sodium, de potassium, de lithium et de rubidium, cristallisant de leurs solutions à la température ordinaire, répondent aux formules suivantes :

Fluosilicate de sodium.....	F^6SiNa^2
Fluosilicate de potassium.....	F^6SiK^2
Fluosilicate de lithium.....	$F^6SiLi^2 \cdot 2 H^2O$
Fluosilicate de rubidium	F^6SiRb^2

III. — Le mode de préparation du fluosilicate de lithium qui a été indiqué par Stolba, et qui consiste dans l'action de l'acide fluosilicique sur le carbonate de lithium, permet d'obtenir un produit pur dans des conditions que nous avons précisées.

IV. — Un nouveau procédé d'obtention de ce sel par double décomposition entre le sulfate de lithium et le fluosilicate de baryum a été mis au point. Il permet d'obtenir aisément le fluosilicate de lithium pur, et présente l'avantage d'être d'une exécution beaucoup plus rapide que le précédent.

V. — Les fluosilicates alcalins étudiés, à l'exception du fluosilicate de lithium, sont des produits qui cristallisent anhydres et sont stables à l'air à la température ordinaire.

Le fluosilicate de lithium cristallisé renferme 18,75 % d'eau qu'il perd complètement après 28 à 30 jours d'exposition à l'air.

Cette déshydratation est également totale en vingt-quatre heures environ dans le vide sulfurique ainsi que dans le vide phosphorique.

VI. — Le fluosilicate de lithium cristallisé a fait l'objet d'une étude systématique en vue d'établir la stabilité du composé à la température de 15°. Ce sel à deux molécules d'eau, conserve son état d'hydratation dans une atmosphère ayant une tension de vapeur d'eau voisine de 11 mm de mercure.

VII. — Les courbes de solubilité dans l'eau entre 0° et 80°, ont été établies pour les fluosilicates de sodium, de potassium et de rubidium. Celle du fluosilicate de lithium n'a pu être déterminée, ce sel s'hydrolysant sensiblement en solution saturée déjà vers 30°.

La solubilité de ces composés dans l'eau à 18°, expri-

mée en grammes de sel dissous dans 100 gr. de solution saturée est indiquée ci-après :

F^6SiNa^2	0,63	
F^6SiK^2	0,14	
$F^6SiLi^2 \cdot 2H^2O$	42,80	soit 34,57 de F^6SiLi^2
F^6SiRb^2	0,16	

VIII. — Les liquides organiques, notamment l'éther de pétrole, la benzine, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique absolu, le tétrachlorure de carbone. le chloroforme et le sulfure de carbone ne dissolvent pas sensiblement ces différents sels.

IX. — La décomposition des fluosilicates étudiés sous l'action de la chaleur, soit dans un courant d'air sec, soit dans le vide, conduit à la production de fluorure de silicium avec formation suivant les cas, soit de fluorure correspondant, soit d'un résidu salin constitué par un mélange ou une combinaison de fluorure et de fluosilicate.

a) Le fluosilicate de sodium commence à se dissocier dans un courant d'air sec vers 450°

Cette décomposition s'effectue presque intégralement dès 600°, mais ne devient complète que vers 800°. L'élimination du fluorure de silicium s'effectue en effet très lentement à la fin de l'opération.

Dans le vide, la dissociation intégrale du sel avec formation du fluorure et élimination de fluorure de silicium est obtenue rapidement dès 375°.

b) Pour le fluosilicate de potassium la température initiale de décomposition dans le vide et à l'air est

voisine de 600°. On observe que la proportion du sel décomposé dans le vide à 600°-650° représente sensiblement le tiers du produit mis en expérience, et après un palier qui va jusqu'à 860° on note une nouvelle dissociation du produit résiduel, qui donne finalement un produit stable à 1.000°, renfermant encore 15 à 16 % de fluosilicate.

c) Le fluosilicate de lithium se décompose totalement sous l'action de la chaleur en fluorure de silicium et en fluorure de lithium :

1° dans l'air sec dès 340° ;

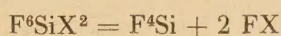
2° dans le vide dès 245°.

d) La température de dissociation commençante du fluosilicate de rubidium, soit dans un courant d'air sec, soit dans le vide est voisin de 720°. Dans le vide on obtient finalement un composé sublimable répondant sensiblement à la formule $(F^6SiRb^2 - FRb)$, non décomposable jusqu'à 1.000°.

Les températures initiales de décomposition de ces différents sels sont rassemblées dans le tableau suivant :

Fluosilicate	Température initiale de décomposition	
	dans un courant d'air sec	dans le vide
Sodium	450°	310°
Potassium	600°	600°
Lithium.....	340°	245°
Rubidium.....	720°	720°

En résumé, dans cette dissociation des fluosilicates sous l'action de la chaleur, il est intéressant de faire remarquer que les fluosilicates de sodium et de lithium se décomposent intégralement à des températures relativement basses avec production de fluorure de silicium et du fluorure alcalin correspondant selon la formule :



alors que les fluosilicates de potassium et de rubidium ne subissent qu'une dissociation partielle, à une température d'ailleurs plus élevée, conduisant à la formation de fluorofluosilicates alcalins ou de solutions de fluorure dans le fluosilicate restant.

Vu : Le Président de la thèse,
LEBEAU.

Vu : le Doyen,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

2255. — Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 3-37
